

Beobachtung einiger minaralogischer und
magnetischer Eigenschaften dreier Basaltproben
nach unterschiedlicher
thermischer Behandlung

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Nikolai Petersen
aus
Rosenheim

März 1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555205_0011

Beobachtung einiger mineralogischer und magnetischer
Eigenschaften dreier Basaltproben nach unterschiedlicher
thermischer Behandlung.

Inaugural- Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Nikolai Petersen
aus
Rosenheim

März 1965



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Angenheister
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Fraunberger

Prof. Dr. A. Maucher

Tag der mündlichen Prüfung: 26.5.1965

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung.....	1
Problemstellung und Ziel der Arbeit.....	4
I. Untersuchungsmethoden.....	5
1. Mineralogische Untersuchungsmethoden.....	5
a.) Bestimmung der ferrimagnetischen Mineral- komponente nach einer Methode von Soffel.....	5
b.) Erzmikroskopische Untersuchung.....	6
c.) Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit einem Röntgenstrahl-Mikroanalysator.....	6
2. Magnetische Untersuchungsmethoden.....	7
a.) Messung der Sättigungsmagnetisierung in Ab- hängigkeit von der Temperatur mit einer magn. Pendelwaage.....	7
b.) Messung der Curietemperatur mit einer Hoch- frequenzmethode nach Fraunberger.....	8
c.) Messung der Hysteresisschleife.....	10
d.) Bestimmung der Koerzitivkraft und der Sätti- gungsremanenz.....	12
e.) Bestimmung der natürlichen (NRM) und thermo- remanenten (TRM) Magnetisierung mit Hilfe einer Förstersonde.....	12
II. Auswahl der Proben.....	13
III. Meßergebnisse.....	16
A. Basaltprobe Rauher Kulm.....	16
1. Thermisch nicht behandeltes Material.....	16
a.) Petrographische Beschreibung.....	16
b.) Identifizierung der ferrimagn. Mineral- komponente.....	16
c.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	17
d.) Chemische Zusammensetzung.....	18
e.) Magnetische Messungen.....	18
2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 min bei 700 °C in Luft geblüht.....	21
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	21
b.) Magnetische Messungen.....	23

3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geglüht.....	24
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	24
b.) Magnetische Messungen.....	25
4. Weitere thermische Behandlung: 12h bei 700 °C in Luft geglüht.....	27
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	27
b.) Chemische Zusammensetzung.....	28
c.) Magnetische Messungen.....	28
5. Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr geglüht.....	30
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	30
b.) Chemische Zusammensetzung.....	31
c.) Magnetische Messungen.....	31
B. Basaltprobe B28-541.....	34
1. Thermisch nicht behandeltes Material.....	34
a.) Petrographische Beschreibung.....	34
b.) Identifizierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente.....	34
c.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	34
d.) Chemische Zusammensetzung.....	36
e.) Magnetische Messungen.....	36
2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.....	39
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	39
b.) Magnetische Messungen.....	40
3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geglüht.....	44
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	44
b.) Magnetische Messungen.....	44
4. Weitere thermische Behandlung: 12h bei 700 °C in Luft geglüht.....	47
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	47
b.) Chemische Zusammensetzung.....	50
c.) Magnetische Messungen.....	50
5. Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erhitzt.....	52
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	52

	Seite
b.) Chemische Zusammensetzung.....	53
c.) Magnetische Messungen.....	53
2. Basaltprobe L 24.....	55
1. Thermisch nicht behandeltes Material.....	55
a.) Petrographische Beschreibung.....	55
b.) Identifizierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente.....	55
c.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	56
d.) Chemische Zusammensetzung.....	57
e.) Magnetische Messungen.....	57
2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.....	60
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	60
b.) Magnetische Messungen.....	60
3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geglüht.....	62
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	62
b.) Magnetische Messungen.....	63
4. Weitere thermische Behandlung: 12 h bei 700 °C in Luft geglüht.....	65
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	65
b.) Chemische Zusammensetzung.....	66
c.) Magnetische Messungen.....	66
5. Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr geglüht.....	67
a.) Erzmikroskopische Beobachtung.....	67
b.) Magnetische Messungen.....	68
IV. Diskussion der Ergebnisse.....	69
1. Die Veränderung der chemischen Zusammen- setzung von Titanomagnetiten durch thermische Behandlung.....	69
a.) Oxydationslinien und Auswanderungslinien im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	69
b.) Chemische Zusammensetzung der Erzkomponenten der Proben Rauher Kulm, B28-541 und L 24 im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	69
c.) Die Messungen von Akimoto, Katsura und Yoshida.....	74

	Seite
2. Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung durch thermische Behandlung.....	76
a.) Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung bei den Proben Rauher Kulm, B28-541 und L 24.....	76
b.) Berechnung der spontanen Magnetisierung mit Hilfe von Strukturmodellen.....	79
3. Die Veränderung der Curietemperatur durch thermische Behandlung.....	89
4. Veränderung der Koerzitivkraft.....	90
a.) Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Größe der ferromagnetischen Partikel.....	91
b.) Der Einfluß innerer Spannungen auf die Koerzitivkraft.....	92
c.) Änderung der Koerzitivkraft auf Grund von Fremkörpereinschlüssen.....	95
5. Die Veränderung der thermoremanenten Magnetisierung.....	98
a.) Die Veränderung der thermoremanenten Magnetisierung der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24.....	98
b.) Zusammenhang zwischen der Thermoremanenz TRM, der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Koerzitivkraft H_c	100
V. Modell zur Selbstumkehr der Richtung der thermoremanenten Magnetisierung durch Titanauswanderung.....	101
Zusammenfassung.....	106
Literaturverzeichnis.....	109
Danksagung.....	113
Lebenslauf.....	114

Einleitung

Die Basalte zeigen eine Magnetisierung, die zwischen 10^{-2} und 10^{-5} T liegt. Träger dieser Magnetisierung sind Erzminerale, die in Form von kleinen Körnern (Durchmesser etwa 10 bis 100μ) ziemlich gleichmäßig in einer nicht ferromagnetischen (meist paramagnetischen) Gesteinsmatrix eingelagert sind. Der Volumenanteil dieser Erzkomponente schwankt zwischen 1 und 4 %. Die Erzminerale gehören bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung vorwiegend in das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Sie enthalten geringe Anteile von Mn, V, Mg und Ca, die aber insgesamt nicht mehr als etwa 1 Gewichts-% der Erzkomponente ausmachen (ADE-HALL 1964).

Das ternäre System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

In Abbildung 1 ist das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ dargestellt. Das schraffierte Gebiet gibt den Bereich der ferrimagnetischen Mineralien an. Von besonderer Bedeutung sind die Glieder der beiden Mischreihen $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (Titanomagnetite) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ (Ilmohämatite bzw. Hämoilmenite). Die Titanomagnetite besitzen inverse Spinellstruktur und sind bis auf Ulvöspinell (Fe_2TiO_4) ferrimagnetisch. Die Ilmohämatite bzw. Hämoilmenite haben rhomboedrische Struktur. Stellt man die einzelnen Glieder mit der Summenformel $y\text{FeTiO}_3 (1-y)\text{Fe}_2\text{O}_3$ dar ($0 \leq y \leq 1$), so sind sie für $y \geq 0,5$ ferrimagnetisch

für $0,5 > y \geq 0$ antiferromagnetisch mit schwachem überlagerten Ferromagnetismus (mit einer spezifischen Sättigungsmagnetisierung von 10^{-2} T). Die Glieder der Mischreihe $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ (Pseudobrookit-Reihe) besitzen orthorhombische Struktur und sind paramagnetisch (AKIMOTO, KATSURA, NAGATA 1957).

Die Mineralien mit der chem. Formel Fe_2O_3 können in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten. Das Mineral mit rhomboedrischer Struktur wird Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) genannt und bildet die stabile Form. Das Mineral mit Spinellstruktur

tur wird Maghemit (γ - Fe_2O_3) genannt und geht bei Erhitzung auf 400°C in Hämatit über. Im Gegensatz zu Hämatit ist Maghemit ferrimagnetisch.

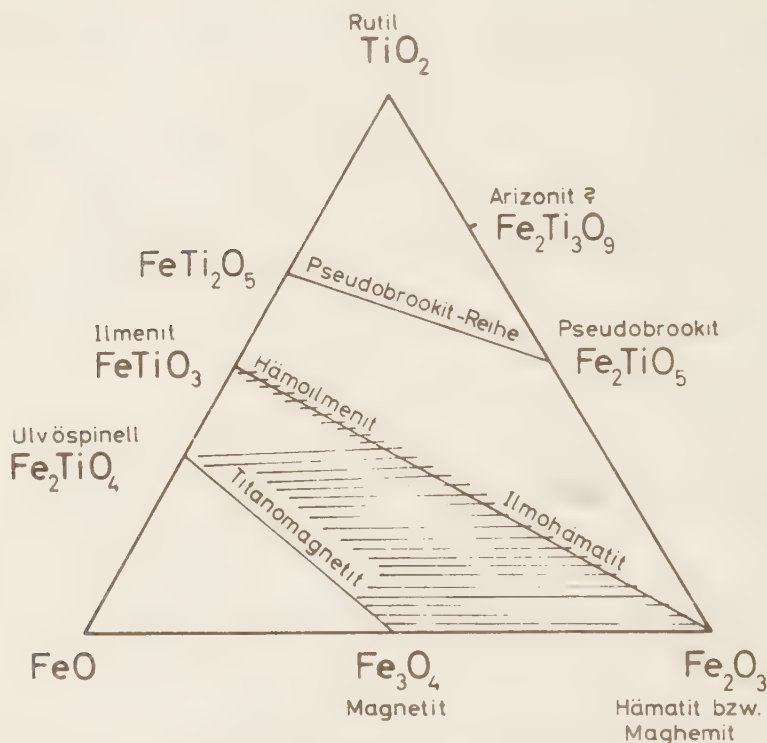


Abb. 1. Die in Basalten vorkommenden Erzminerale stammen vorwiegend aus dem ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Die wichtigsten Mineralien dieses Systems sind in Abb. 1 dargestellt.

Die Abb. 2 und 3 zeigen Messungen der Curietemperatur und der Sättigungsmagnetisierung der Glieder der beiden Mischreihen $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$. Die Messungen wurden von AKIMOTO (1957) durchgeführt. Die Komponenten zwischen den beiden Mischreihen $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$ können Spinellstruktur mit Leerstellen auf den Oktaeder-

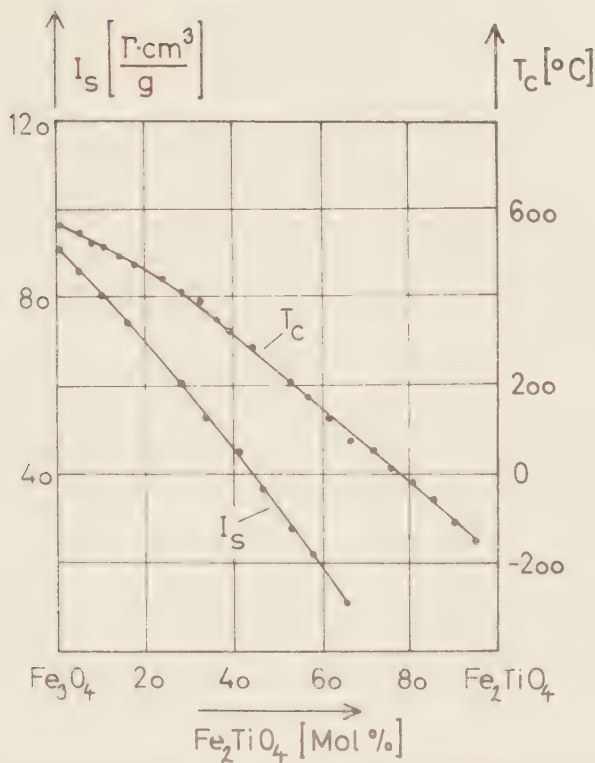


Abb. 2. Curietemperatur und spez. Sättigungsmagnetisierung bei Zimmertemperatur der Glieder der Mischreihe Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 . (Nach AKIMOTO 1957).

plätzen besitzen (AKIMOTO, KATSURA, YOSHIDA 1957, BASTA 1959, ENKE 1962). Sie sind in solchen Fällen ferrimagnetisch und erinnern in ihrer Struktur an den Magnetit. Diese Mineralien werden deshalb im folgenden nach einem Vorschlag von BASTA (1959) Titanomagnetite genannt.

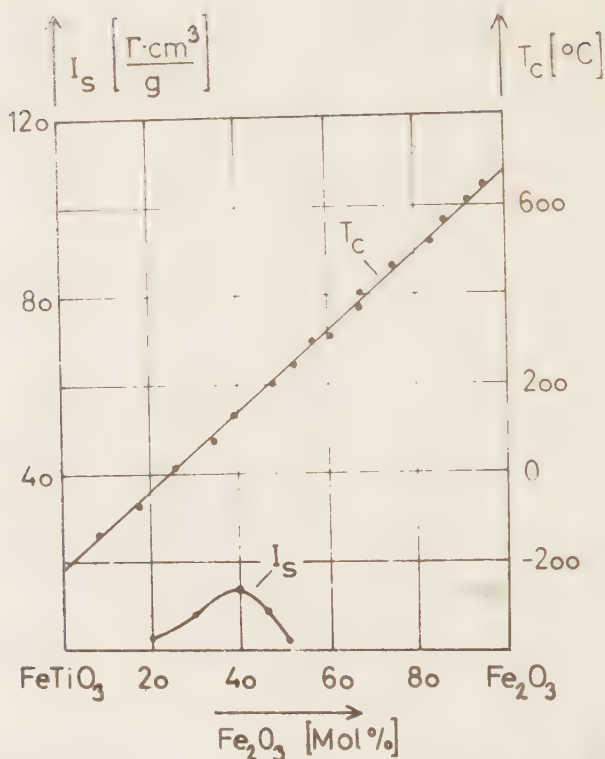


Abb. 3. Curietemperatur und spez. Sättigungsmagnetisierung bei Zimmertemperatur der Glieder der Mischreihe FeTiO_3 - Fe_2O_3 . (Nach AKIMOTO 1957).

Problemstellung und Ziel der Arbeit.

Etwa ein Drittel aller Basaltvorkommen zeigt eine remanente Magnetisierung, deren Richtung antiparallel zum heutigen erdmagnetischen Feld gerichtet ist (inverse Magnetisierung). Ausgehend von dieser Erscheinung, gibt es eine große Anzahl von Veröffentlichungen, die Untersuchungen an Basaltproben beschreiben (z.B. BEWERSDORFF 1961, MEITZNER 1963). Bisher konnte jedoch das Phänomen der inversen Magnetisierung der Basalte nicht befriedigend gelöst werden, d.h. die Frage, ist die jeweilige inverse Magnetisierung

durch Umkehr des erdmagnetischen Feldes im Laufe geologischer Zeiträume oder durch Selbstumkehr der Magnetisierung entstanden.

Die meisten Autoren, die Untersuchungen an Basaltproben durchgeführt haben, beschreiben entweder nur magnetische oder nur mineralogische und kristallographische Eigenschaften. Es soll deshalb an dieser Stelle eine möglichst umfassende Beschreibung verschiedener Basaltproben gegeben werden. Ziel der Arbeit war es, die Veränderungen der ferrimagnetischen Mineralkomponenten dreier verschiedener Basaltproben bei unterschiedlicher thermischer Behandlung zu messen und durch geeignete Modelle zu interpretieren.

Es wurden der Curiepunkt, die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung (magnetisches Moment pro Gewichtseinheit), die Koerzitivkraft, die Sättigungsremanenz und die natürliche und thermoremanente Magnetisierung gemessen. Die Ergebnisse wurden mit mineralogischen Untersuchungen verglichen.

Die Proben wurden in natürlichem, thermisch nicht vorbehandeltem Zustand und nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung untersucht.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird ein Modell zur Selbstumkehr der thermoremanenten Magnetisierung von Titanomagnetiten dargestellt, das auf Grund der in früheren Abschnitten dargelegten Ergebnisse naheliegt.

I. Untersuchungsmethoden.

1. Mineralogische Untersuchungsmethoden.

- a.) Bestimmung der ferrimagnetischen Mineralkomponente nach einer Methode von SOFFEL (1964).

Bei dieser Methode wird auf einen Anschliff der Basaltprobe ein Kolloid mit künstlichem Magnetit (Teilchendurchmesser etwa 10^{-5} bis 10^{-6} cm) gebracht. Bei Beobachtung im Auflichtmikroskop läßt sich die ferrimagnetische Mineralkomponente dann durch Anreicherung der Magnetitteilchen erkennen (die ferrimagnetische Mineralkomponente erscheint dann im Auflichtmikroskop als dunkle Fläche).

b.) Erzmikroskopische Untersuchung.

Die ferrimagnetische Mineralkomponente in den untersuchten Basaltproben ist ein Titan- Eisenerz. Diese Erzkomponente wurde im Auflichtmikroskop untersucht. Zur Herstellung der Anschliffe wurde aus dem Probenmaterial, das jeweils die Form eines Handstückes hatte, ein Würfel von etwa 5 mm Kantenlänge herausgeschnitten, in Kunstharz eingebettet, angeschliffen und poliert. Für die thermische Behandlung wurde der Würfel aus der Kunstharzfassung wieder herausgeschnitten. Bei der Untersuchung im Auflichtmikroskop wurden bei allen drei Proben die Veränderungen einer bestimmten mit dem Mikroskop wieder auffindbaren Stelle der Erzkomponente verfolgt.

c.) Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit einem Röntgenstrahl- Mikroanalysator.

Die ferrimagnetische Erzkomponente in den Basaltproben, ein Titan- Eisenoxyd, ist in nicht ferromagnetische Silikate eingelagert. Ihr Volumenanteil beträgt etwa 2 bis 4%. Da die Erzkomponente nicht sauber von den Nachbarmineralien getrennt werden kann, ist eine Analyse mit chemischen Methoden nicht möglich. Außerdem werden bei einer derartigen Analyse Inhomogenitäten innerhalb der ferrimagnetischen Mineralkomponente nicht berücksichtigt. Um diese Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Chemismus der Erzkomponente zu vermeiden, wurde der Fe- bzw. Ti- Gehalt mit einem Röntgenstrahl-Mikroanalysator gemessen (Cambridge Instrument. Co., "Microscan MK II A", Baujahr 1963).

Das Instrument kann Elemente mit Atomnummern von 12 bis 92 (Magnesium bis Uran) analysieren. Bei Fe und Ti lassen sich etwa 0,1 Gewichtsprozent noch bestimmen. Der zu untersuchende Bereich (in diesem Fall das mikroskopisch beobachtete Erzkorn in Anschliff der Basaltprobe) wird mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl (etwa 2μ Durchmesser) beschossen. Die Elemente der obersten Schicht (etwa 1μ Dicke) werden zu einer charakteristischen Röntgenstrahlung

angeregt. Die K_{α} -Strahlung der verschiedenen Elemente wird durch ein Spektrometer getrennt und mit einem Zählrohr bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung eines Elements ist es notwendig Vergleichsmessungen mit einer Standardprobe des reinen Elements durchzuführen. Das Verhältnis des Signals der untersuchten Probe und des Signals der Standardprobe gibt dann den Gewichtsanteil des analysierten Elements an. Bei diesem Verhältnis muß jedoch eine Absorptionskorrektur angebracht werden, die nach einer Methode von THEISEN (1961) und ADE-HALL (1964) durchgeführt wurde.

Bei einem der untersuchten Titanomagnetite wird ein gemessener Fe-Gehalt von 46 Gewichtsprozent um 8,0 auf 54 Gewichtsprozent, ein gemessener Ti-Gehalt von 19 Gewichtsprozent um 1,0 auf 18 Gewichtsprozent korrigiert. Die Korrekturwerte stimmen gut mit Angaben von ADE-HALL (1964) überein.

2. Magnetische Untersuchungsmethoden.

a.) Messung der Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer magn. Pendelwaage.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Sättigungsmagnetisierung wurde eine Apparatur verwendet, die nach dem Prinzip der Forrerschen Pendelwaage gebaut ist. Abb. 4 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Eine genaue Beschreibung dieser Apparatur findet sich in der Diplomarbeit des Verfassers. Die Probe wird in Pulverform gemessen.

Die spez. Sättigungsmagnetisierung wird mit einem relativen Grobfehler von $\pm 7\%$ bestimmt. Die Temperatur der Probe wird mit einem Fehler von $\pm 1\%$ gemessen.

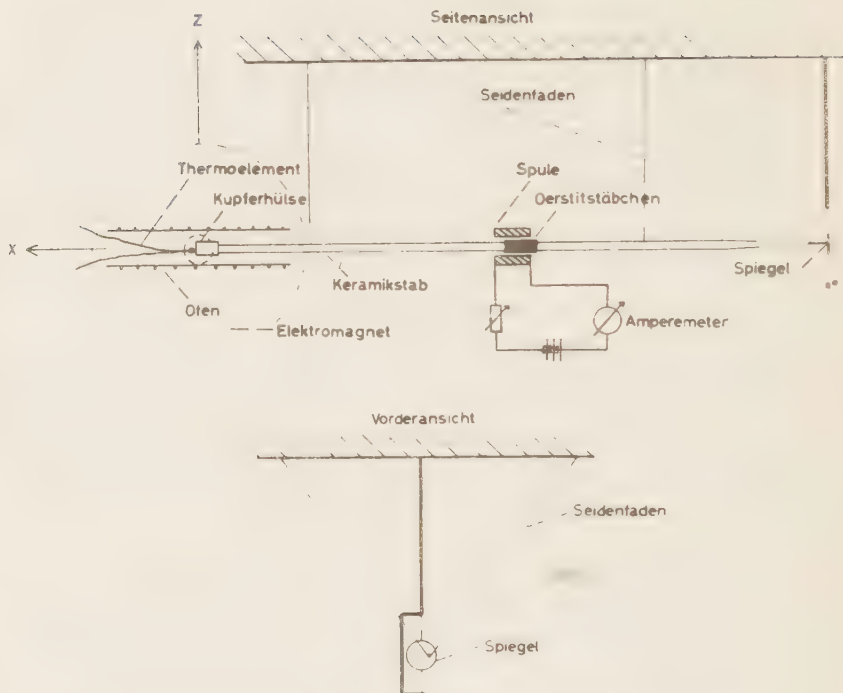


Abb. 4. Schematische Darstellung der magnetischen Pendelwaage zur Messung der Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung.

b.) Messung der Curietemperatur mit einer Hochfrequenz-Methode nach FRAUNBERGER (1955)

Die ferrimagnetische Mineralkomponente, von der die Curietemperatur bestimmt werden sollte, ist Titanomagnetit. Die in der Natur vorkommenden Titanomagnetite sind jedoch meist keine homogenen Mischkristalle, sondern setzen sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Da die Curietemperaturen der verschiedenen Komponenten sehr nahe beieinander liegen können, lassen sich mit der üblichen Curiepunkt-Bestimmung Messung der Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der

Temperatur- die Curietemperaturen nicht mit der notwendigen Genauigkeit messen.

Es wurde deshalb eine Methode verwendet, die von FRAUNBERGER (1955) angegeben wurde. Dabei wurde der Hochfrequenzwiderstand einer Spule, welche die zu untersuchende Probe als Kern enthält, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 5 dargestellt.

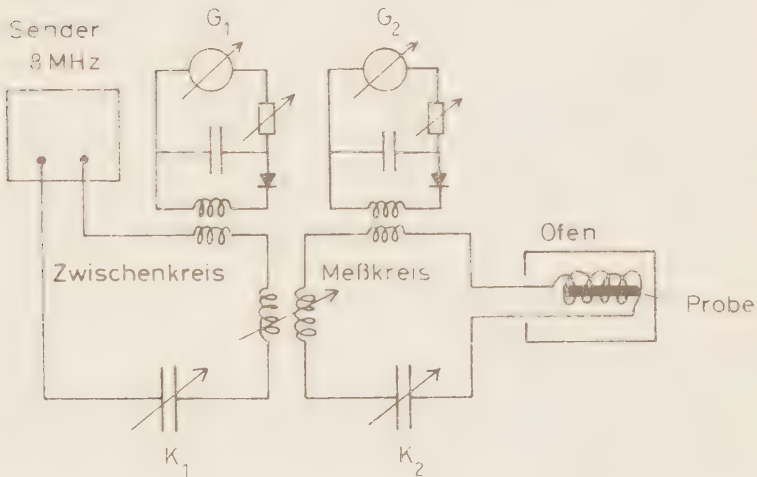


Abb. 5. Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Hochfrequenz- Wirkwiderstandes nach FRAUNBERGER (1955).

Der Ausgang eines Leistungsmeßsenders (8 MHz) ist mit einem Drehkondensator K_1 und einer Spule zu einem Zwischenkreis geschlossen. An diesen Kreis ist das Galvanometer G_1 angekoppelt. Der Zwischenkreis wirkt induktiv auf den Meßkreis. In Reihe mit den Schwingkreiselementen des Meßkreises

liegt eine kleine Spule, welche die zu untersuchende Probe als Kern enthält. Meßspule und Probe befinden sich in einem Ofen. Sind beide Kreise auf Resonanz mit dem Sender abgestimmt, so ist die Stromstärke im Zwischenkreis proportional dem Wirkwiderstand von Meßspule mit Probe. Die Temperaturabhängigkeit dieses HF-Wirkwiderstandes steht in engem Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität der Probe.

Fraunberger und Mitarbeiter hatten mit dieser Methode hauptsächlich Sintervorgänge bei Metallen untersucht. Die Methode eignet sich jedoch auch dafür, Diffusionsvorgänge in Mischferriten, wie sie z.B. in Basalten vorkommen, zu verfolgen.

Für die vorliegenden Curiepunktmessungen wurde die ferromagnetische Erzkomponente aus dem Basalt extrahiert. Dazu wurde das Gestein pulverisiert und die Titanomagnetite mit Hilfe eines Permanentmagneten abgesondert. Das dadurch gewonnene Pulver hatte einen Erzgehalt von etwa 50 Volumenprozent.

In Abb. 6 ist der Verlauf des HF-Wirkwiderstandes einer Probe reinen Magnetits in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Es läßt sich ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei der sog. Hopkinson-Temperatur (T_H in Abb. 6) feststellen. Der Schnittpunkt der Verlängerung des anschließenden Steilabfalls mit der Abszissenachse, gibt die Curietemperatur (T_C in Abb. 6) an.

Die Temperatur wird mit einem Fehler von 1% gemessen.

c.) Messung der Hysteresisschleife.

Zur Messung der Hysteresisschleife wurde eine von STAVROU (1954) erbaute Apparatur verwendet. Das Meßprinzip ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Eine genaue Beschreibung dieser Apparatur findet sich in der Dissertation von Stavrou. Mit der Apparatur kann eine maximale magnetisierende Feldstärke von etwa 500 Oe erzeugt werden. Eine Sättigung konnte mit dieser Feldstärke bei den meisten Proben nicht erreicht werden. Da jedoch nicht ganz ausgesteuerte Hystere-

siskurven der ausgesteuerten Kurve ähnlich sind, ist es möglich, auch mit der Messung nicht ausgesteuerter Hysteresiskurven systematische Veränderungen (bedingt durch thermische Behandlung) zu verfolgen.

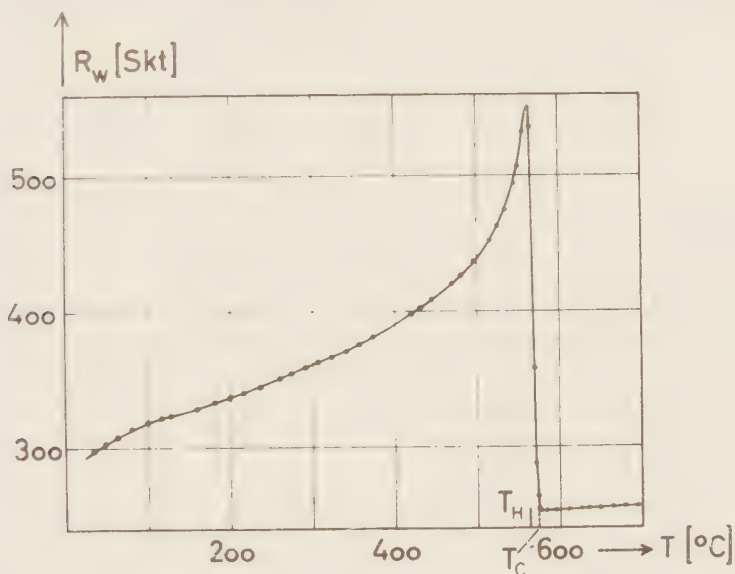


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des HF-Wirkwiderstandes einer Probe reinen Magnetits.

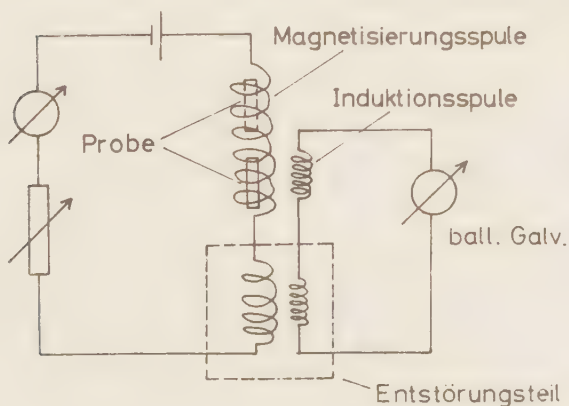


Abb. 7. Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung der Hysteresiskurve von Gesteinen (Nach Stavrou 1954)

Für die Messung der Hysteresisschleife wurde aus dem Handstück der Basaltprobe ein Stab von 5 cm Länge und 2 cm Durchmesser herausgeschnitten.

Die Magnetisierung wird mit einem relativen Größtfehler von 10 % gemessen, die Feldstärke mit einem relativen Größtfehler von 2% bestimmt.

d.) Bestimmung der Koerzitivkraft und der Sättigungsremanenz.

Da mit der von Stavrou erbauten Apparatur bei den untersuchten Proben meist keine Sättigung der Magnetisierung erreicht werden konnte, mußten die Koerzitivkraft und die Sättigungsremanenz gesondert gemessen werden. Dazu wurde die stabförmig geschnittene Probe in ein Feld von 7000 Oe eines Elektromagneten gebracht. Anschließend wurde die Sättigungsremanenz und die Koerzitivkraft in der Stavrou-schen Apparatur gemessen. Bei weiterer Erhöhung des magnetisierenden Feldes änderte sich die Sättigungsremanenz bzw. Koerzitivkraft nicht mehr.

Die Koerzitivkraft wird mit einem relativen Größtfehler von 4 %, die Sättigungsremanenz mit einem relativen Größtfehler von 10 % gemessen.

e.) Bestimmung der natürlichen (NRM) und thermoremanenten (TRM) Magnetisierung mit Hilfe einer Förstersonde.

Die Messung der natürlichen und thermoremanenter Magnetisierung mit einer Förstersonde wurde nach einer Methode von TURKOWSKY (1963) durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Meßanordnung ist in der Diplomarbeit von Turkowsky gegeben.

Für die Messung wurde aus dem Handstück der Basaltprobe ein Würfel von 2 cm Kantenlänge herausgeschnitten. Die Radialkomponente des Magnetfeldes dieses Würfels wurde dann mit der Förstersonde gemessen. In hinreichend großem Ab-

stand gilt:

$$F_r = 2J_r V / e^3$$

F_r ist die Radialkomponente des Magnetfeldes, J_r die Komponente der Magnetisierung in Richtung Probenmittelpunkt - Meßsonde und V das Volumen des Würfels. e ist der Abstand Probenmitte - Sondenmitte (im vorliegenden Fall ist $e = 6$ cm).

Der relative Größtfehler beträgt bei Magnetisierungen, die größer als $3 \cdot 10^{-3}$ sind, $\pm 10\%$. Dies trifft für alle untersuchten Proben zu.

II. Auswahl der Proben.

Bei der Auswahl der Proben wurde darauf geachtet, daß die ferrimagnetische Mineralkomponente aus einem möglichst homogenen Titanomagnetit besteht. (Dies trifft allerdings bei der Probe L 24 nicht mehr zu). Die Auswahl wurde mit Hilfe erzmikroskopischer Beobachtung vorgenommen. Es wurden 3 Basaltproben ausgewählt.

Die erste Probe stammt aus dem Basalt des Rauhen Kulm in der Oberpfalz (etwa 90 km NE von Nürnberg). Geologische und petrographische Beschreibungen wurden von RICHARZ (1920) und REFAI (1960) gegeben. Der Basalt besitzt eine natürliche remanente Magnetisierung in Richtung des heutigen Erdfeldes. Die Probe wurde dem Gipfel entnommen.

Die beiden anderen Proben stammen aus dem Vogelsberg (etwa 40 km westlich von Fulda). TURKOWSKY (1963) hatte magnetische Messungen an Basaltbohrkernen und Steinbruchproben aus dem Vogelsberg durchgeführt. Die Bohrkernstammten aus Vertikalbohrungen, die im SW-Teil des Vogelsberges niedergebracht worden waren. Die Bohrungen durchteufen zum Teil mehrere Basaltlagen. Bei der Messung der natürlichen remanenten Magnetisierung dieser Bohrproben hatte Turkowsky ausgeprägte systematische Veränderungen mit der Teufe gefunden. Eine besonders deutliche Teufenabhängigkeit findet sich wie Abb. 8 zeigt, in der von ihm mit B 28/1 bezeichneten Basaltlage. Eine genauere Beschreibung dieser Basaltlage und ein Versuch zur Erklärung der auffälligen

magnetischen Eigenschaften findet sich im letzten Abschnitt der Arbeit.

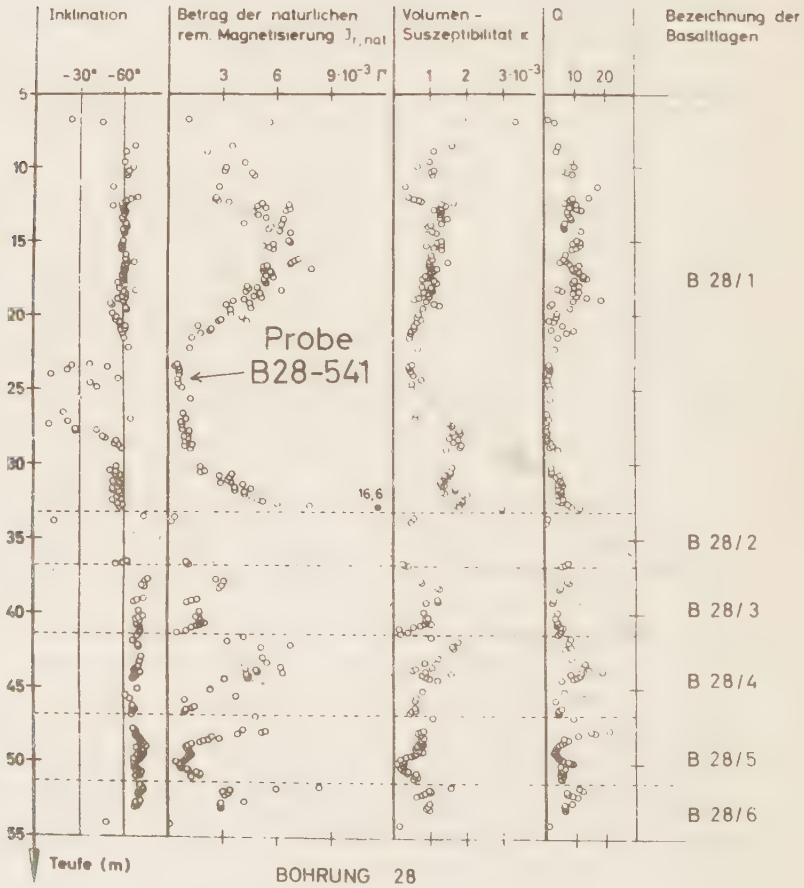


Abb. 8. Tiefenabhängigkeit verschiedener magn. Daten, gemessen an Basaltbohrkernen einer Vertikalbohrung, die im SW-Teil des Vogelsberges niedergebracht worden war. Nach TURKOWSKY (1963).

Von der Basaltlage P 28/1 wurde aus dem Mitteleil (die genaue Stelle ist in Abb. 8 angegeben) die Probe B 28-541 für die folgenden Untersuchungen entnommen. Die Bezeichnung B 28-541 wurde von Turkowsky übernommen.

Die dritte Probe stammt aus dem Steinbruch am Altenberg (bei Lauterbach im NE- Vogelsberg). Die genaue Stelle der Probenentnahme läßt sich in Abb. 9 erkennen.

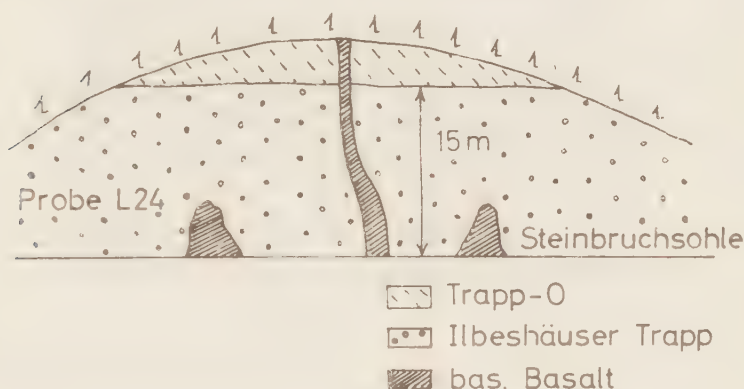


Abb. 9. Schematische Darstellung des Steinbruches am Nordhang des Altenberges bei Lauterbach (NE- Vogelsberg).

Der Basalt besitzt eine natürliche remanente Magnetisierung, die antiparallel zum heutigen Erdfeld gerichtet ist. Die Bezeichnung L 24 für die Probe wurde wieder von Turkowsky übernommen.

III. Meßergebnisse.

Im folgenden wird über Messungen mineralogischer und magnetischer Eigenschaften der Proben Rauher Kulm, B 28-541, L 24 nach verschiedener thermischer Behandlung berichtet. Zuerst werden die Verhältnisse des thermisch nicht behandelten Materials dargestellt, dann folgt die Beschreibung der verschiedenen Zustände des thermisch behandelten Materials.

Die thermische Behandlung war folgendermaßen: Ein Teil des Probenmaterials wurde zuerst 30 min, dann weitere 70 min und schließlich 12 h bei 700°C in Luft geglüht, ein anderer Teil des Probenmaterials wurde 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700°C geglüht.

A. Die Probe Rauher Kulm.

1. Thermisch nicht behandeltes Material.

a.) Petrographische Beschreibung.

Die frische Basaltprobe erscheint als ziemlich dunkles und feinkörniges Gestein. Bei der Untersuchung im Dünnschliff stellt man fest, daß die Grundmasse aus Pyroxen ($(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$), Glas (nicht auskristallisiertes Restmagma) und Plagioklassen ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) besteht. Dazwischen befinden sich größere Einsprenglinge (Durchmesser etwa 1 mm) von Olivin ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$). Die Plagioklasse sind sehr untergeordnet und zeigen sich nur als feinste Kristalle. In der Grundmasse sehr gleichmäßig verteilt sind Erzkörner mit Durchmessern von 10 bis 100 μ (Abb. 10). Der Volumenanteil der Erzkörner beträgt 3,5%.

b.) Identifizierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente.

Befestigt man auf dem Anschliff der Basaltprobe ein Kolloid mit feinstem Magnetit, so lagern sich die Magnetitteilchen an der ferrimagnetischen Mineralkomponente ab. Man findet

dabei, daß sich die Magnetitteilchen nur auf den Erzkörnern ablagern.



Abb. 10. Verteilung der Erzkomponente (weiß) in der Basaltprobe Rauher Kulm. Vergr.: $35 \times \frac{\sqrt{2}}{2}$

c.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die ferrimagnetische Erzkomponente besteht aus Körnern von Titanomagnetit. Der Titanomagnetit erscheint homogen und zeigt isotropes Reflexionsverhalten (Abb. 11). Die Probe ist grau mit einem Stich ins Rotbraune.



Abb. 11. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Probe Rauher Kulm. Die Erzkomponente ist homogener Titanomagnetit (lichtgrau).

Die Darstellung im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ist in

Abb. 66 gegeben.
Vergr.: $600 \times$, Olimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Der Faktor $\frac{\sqrt{2}}{2}$ ist durch die Verkleinerung einer DIN A4 Seite auf das für Doktorarbeiten übliche Format (DIN A5) bedingt.

d.) Chemische Zusammensetzung.

Die Messung der chemischen Zusammensetzung mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator bestätigt die erzmikroskopische Beobachtung. Ein quer über das Erzkorn der Abb. 11 gelegtes Profil zeigt, daß der Titanomagnetit homogene Zusammensetzung besitzt. Mit der Sonde wird jeweils ein Bereich von etwa $10\mu^3$ analysiert.

Die Zusammensetzung des Titanomagnetits ist:

$$\text{Fe} = 60 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{Ti} = 12 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{V} + \text{Mn} < 1 \text{ Gew.}\%$$

e.) Magnetische Messungen.

α .) Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung.

Die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung der thermisch nicht vorbehandelten Basaltprobe ist in Abb. 12 dargestellt. Bei Zimmertemperatur beträgt die spez. Sättigungsmagnetisierung der Basaltprobe:

$$I_{s,\text{Bas}} = 1,9 \frac{\Gamma \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Da die Dichte des Basaltes $\rho_{\text{Bas}} = 3,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ist, bekommt man für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,\text{Bas}} = 5,9 \Gamma$$

Die erzmikroskopische Beobachtung zeigt einen Erzgehalt von 3,5 Vol.%. Wenn man berücksichtigt, daß die Dichte von Titanomagnetit $\rho_{\text{TiM}} = 5,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ist, so bekommt man als Gewichtsanteil der ferrimagnetischen Titanomagnetitkomponente 5,6 Gew.%. Damit ergibt sich für die spez. Sättigungsmagnetisierung der ferrimagnetischen Mineral Komponente:

$$I_{s,\text{TiM}} = 33,8 \frac{\Gamma \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

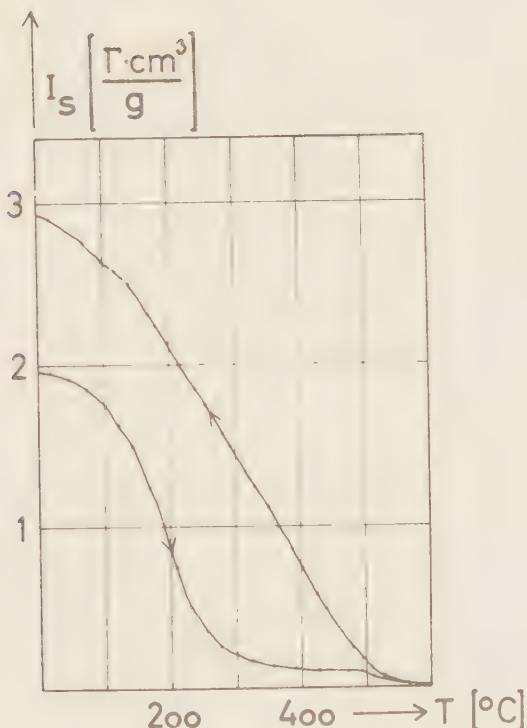


Abb. 12. Spez. Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der thermisch nicht behandelten Basalprobe Raucher Kulm.

β.) Curietemperatur.

In Abb. 13 ist die Temperaturabhängigkeit des nur von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes aufgetragen. Es läßt sich erkennen, daß das ferrimagnetische Material nicht ganz homogen ist. Die ferrimagnetische Mineralkomponente besteht aus zwei Phasen deren Curietemperaturen dicht beieinander liegen. Die Phase mit der tieferen Curietemperatur ist dabei stark vorherrschend. Durch das Erhitzen während des Meßvorganges wird das Material stark verändert (ein Meßvorgang dauert etwa 3 h).

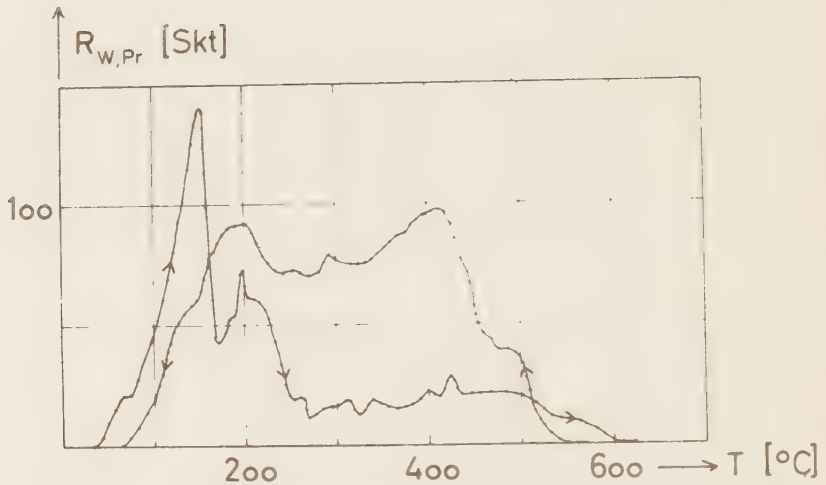


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei der thermisch nicht behandelten Probe Rauher Kulm. Im Gegensatz zu Abb. 6 (reiner Magnetit) zeigt hier der Verlauf des HF-Wirkwiderstandes mehrere Maxima. Das bedeutet, daß die Probe aus verschiedenen ferrimagnetischen Komponenten besteht, wobei jedoch die Komponente mit einem Curiepunkt bei 160 °C deutlich dominiert.

g.) Hysteresisschleife.

Abb. 14 zeigt, daß die natürliche Probe in einem äußeren magnetisierenden Feld von 500 Oe die Sättigung nicht ganz erreicht. Die Hysteresiskurve ist nicht geschlossen.

d.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 45 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 0,8 \text{ T}$$

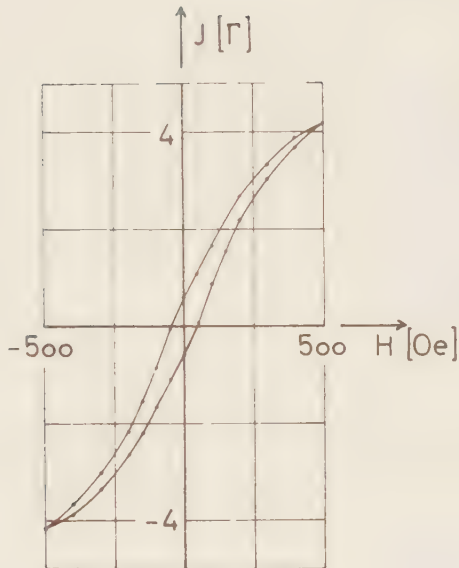


Abb. 14. Hysteresiskurve der thermisch nicht behandelten Probe Rauher Kulm. Die Kurve ist nicht gesichert.

ε.) Natürliche (NRM) und thermoremanente (TRM) Magnetisierung.

$$\text{NRM} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ r}$$

Zur Erzeugung der thermoremanenten Magnetisierung wurde die Probe kurzzeitig in einem Vakuum von 10^{-5} Torr auf 700°C erhitzt und anschließend im Erdfeld abgekühlt.

$$\text{TRM} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ r}$$

2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 min bei 700°C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Erzkörner sind von einer braunen Schicht bedeckt (Abb. 15). Dabei handelt es sich vermutlich um eine Oxydschicht. Nach vorsichtigem Abpolieren dieser Schicht zeigt sich darunter eine reinweiße Schicht, die in Öl deutlich Reflexionspleochroismus zeigt. Es dürfte sich dabei um

Ilmenit handeln der durch Aufnahme von Fe_2O_3 eine Aufhellung erfahren hat (RAMDOHR 1960).



Abb. 15. Erzkorn in der Probe Rauher Kulm. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700°C in Luft ge-
glüht. Das Erzkorn ist von einer braunen Schicht bedeckt. Es handelt sich dabei vermutlich um eine Oxydschicht.
Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

In Abb. 16 ist die helle Schicht teilweise abpoliert, darunter zeigt sich das ursprüngliche Erzkorn, das jetzt feine Inhomogenitäten erkennen läßt. An einigen Stellen des Randes befinden sich größere Ansätze zu Lamellen (Abb. 17).



Abb. 16. Gleiches Erzkorn wie in Abb. 15. Das Erzkorn ist soweit abpoliert, daß das ursprüngliche Korn unter einer hellen Schicht zu erkennen ist.
Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

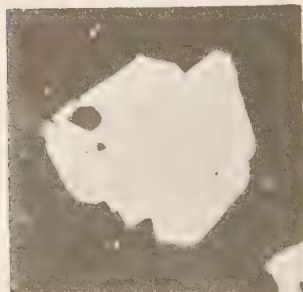


Abb. 17. Gleiches Erzkorn wie in den Abb. 15 und 16. Therm. Vorbehandlung: 30 min bei 700°C in Luft ge-
glüht. Nach Abpolieren der durch die Erhitzung entstandenen Schichten erscheint das Erzkorn fleckig. An einigen Partien des Randes zeigen sich Lamellen.
Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

b.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 3,3 \frac{\Gamma \text{ cm}^3}{g}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,1 \frac{g}{\text{cm}^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 10,2 \Gamma$$

Die erzmikroskopische Beobachtung zeigt, daß der Titanomagnetit nicht mehr homogen ist. Da sich dadurch der Volumenanteil der ferrimagnetischen Phase nicht mehr abschätzen läßt, ist es nicht möglich, die Magnetisierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente anzugeben.

β.) Curietemperatur.

Abb. 18 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF-Wirkwiderstandes.

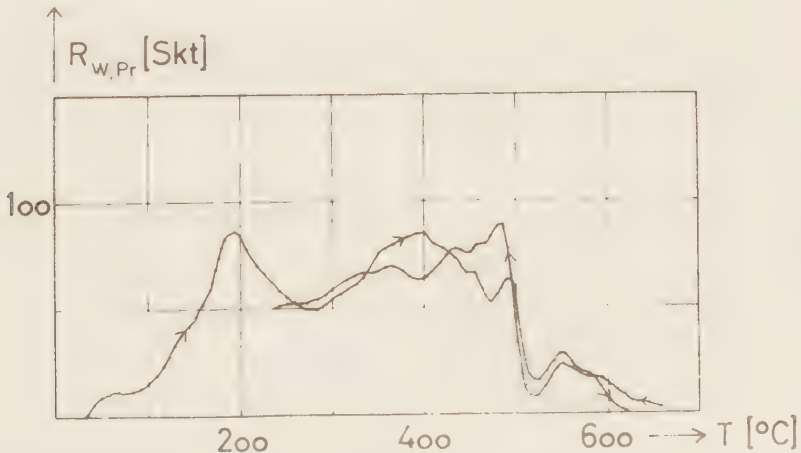


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF-Wirkwiderstandes bei der Probe Rauher Kalm. Therm. Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 19 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve. Die Sättigung wird bei einem äußeren Feld von 500 Oe nicht erreicht.

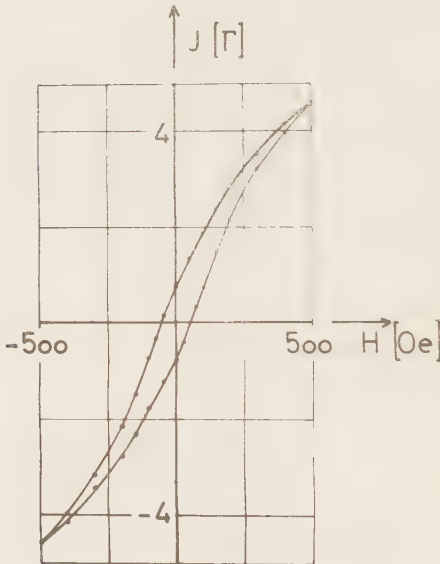


Abb. 19. Ungescherte Hysteresiskurve der Probe bei Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 65 \text{ Oe}$$

$$J_{\text{sr,Bas}} = 1,08 \text{ Γ}$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung

$$\text{TRM} = 14,5 \cdot 10^{-3} \text{ Γ}$$

3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung

Das Erzkorn ist von einer graubraunen Schicht bedeckt.

Darunter befindet sich wieder eine helle Schicht, ebenso wie in Abschnitt 2a beschrieben. Nach Abpolieren dieser Schichten zeigt sich das ursprüngliche Erzkorn. Die Oberfläche läßt deutlich Inhomogenitäten erkennen (Abb.20).



Abb. 20. Erzkorn in der Basaltprobe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft geglüht. Das Erzkorn erscheint teils fleckig, teils lassen sich Lamellensysteme erkennen.

Vergr.: 600 x, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

An verschiedenen Stellen des Randes haben sich die Ansätze von Lamellen vergrößert.

b.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 3,8 \frac{\Gamma \text{cm}^3}{g}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,1 \frac{g}{\text{cm}^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung

$$J_{s,Bas} = 11,8 \Gamma$$

β.) Curietemperatur.

Abb. 21 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

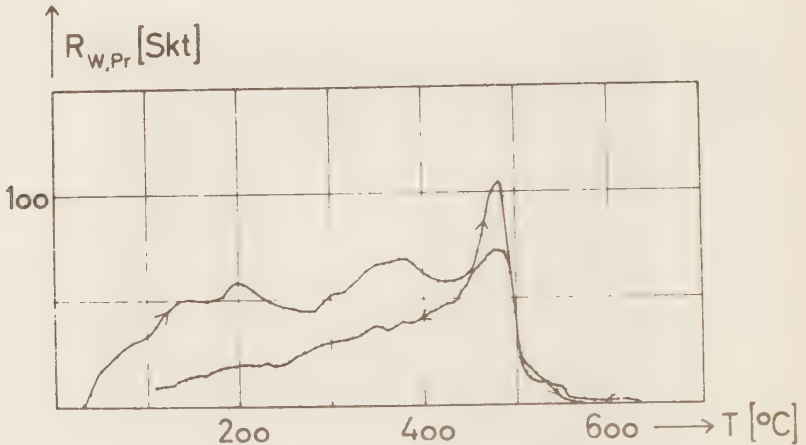


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei der Probe Kauher Fulm. Therm. Vorbehandlung: 100 min bei 700 $^{\circ}C$ in Luft geglüht. Neben der ferrimagnetischen Komponente mit einem Curiepunkt bei 500 $^{\circ}C$ treten die übrigen ferrimagnetischen Komponenten in den Hintergrund.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 22 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 90 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 1,28 \text{ T}$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung

$$TRM = 18,4 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

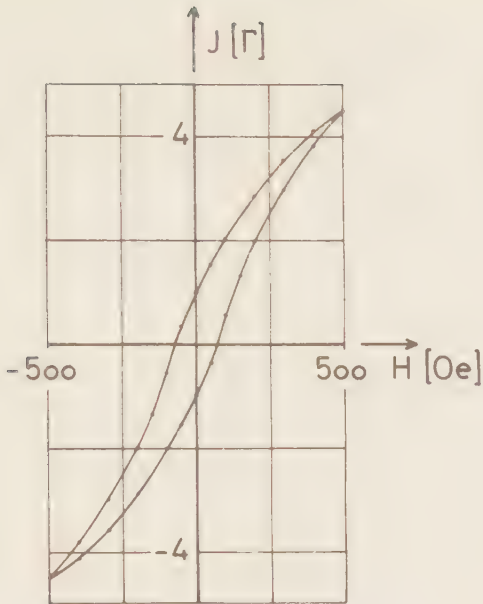


Abb. 22. Ungescherte Hysteresiskurve der Probe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft geglüht.

4. Weitere thermische Behandlung: 12 h bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

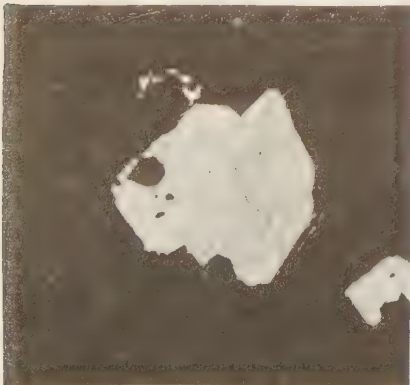


Abb. 23. Erzkorn in der Probe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 14 h bei 700 °C in Luft geglüht. Die ursprüngliche Grundmasse (lichtgrau) wird von einem hellen in Öl Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt. Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.
 $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

Das Erzkorn ist von einer graubraunen Schicht bedeckt. Darunter wie schon in Abschnitt 2a und 3a beschrieben, eine helle Schicht. Beim Abpolieren stellt man fest, daß die helle Schicht kontinuierlich in den ursprünglichen Titanomagnetit übergeht. Die Oberfläche des Erzkornes erscheint fleckig und läßt an einigen Stellen Lamellen erkennen (Abb. 23). Die ursprüngliche Grundmasse wird von einem ziemlich hell erscheinenden, in Ol Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt.

b.) Chemische Zusammensetzung.

Die chemische Analyse mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator läßt keine unterschiedliche Zusammensetzung des Erzkornes der Abb. 23 erkennen. Die verschiedenen Lamellen sind für eine derartige Analyse zu fein.

c.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 1,85 \frac{\text{G.cm}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergibt sich daraus für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 5,7 \text{ T}$$

β.) Curietemperatur.

Abb. 24 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 25 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz

$$H_c = 177 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 1,88 \text{ T}$$

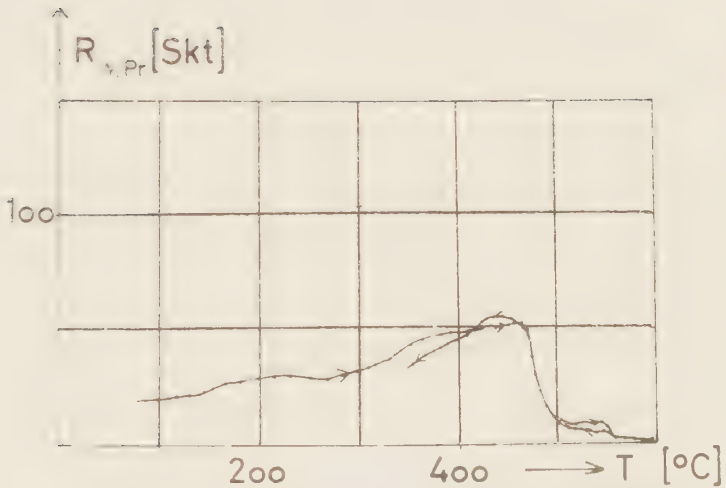


Abb. 24. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden ΔF -Wirkwiderstandes bei der Probe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 14 h bei $700^{\circ}C$ in Luft geglüht.

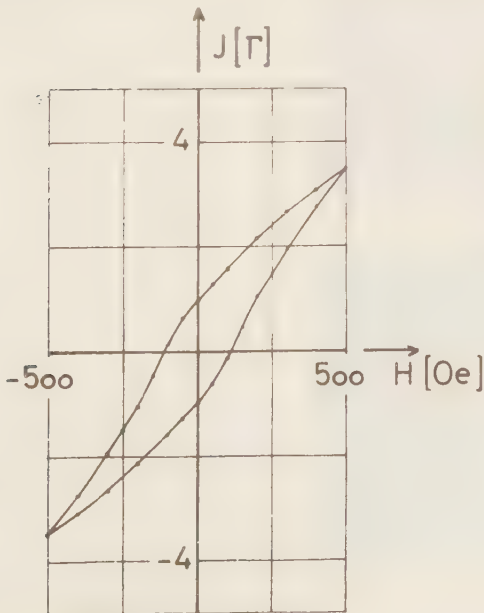


Abb. 25. Ungescherte Hysteresiskurve der Probe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 14 h bei $700^{\circ}C$ in Luft geglüht.

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$\text{TRM} = 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

5.) Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr gegläht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Abb. 26 und 27 zeigen das gleiche Erzkorn, Abb. 26 in thermisch nicht vorbehandeltem Zustand und Abb. 27 nach 24-stündigem Glühen bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die Farbe des thermisch behandelten Erzkornes ist etwas dunkler (bräunlich) als die des Ausgangsmaterials. Außerdem zeigt das Erzkorn in Abb. 27 ganz schwach Inhomogenitäten. An einigen Stellen, besonders am Rand, zeigen sich hellere Partien. Die Oberfläche erhält dadurch ein fleckiges Aussehen.

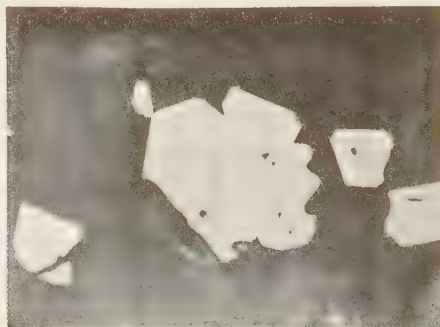


Abb. 26. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Basaltprobe Rauher Kulm. Es handelt sich um homogenen Titanomagnetit.

Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion
 $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

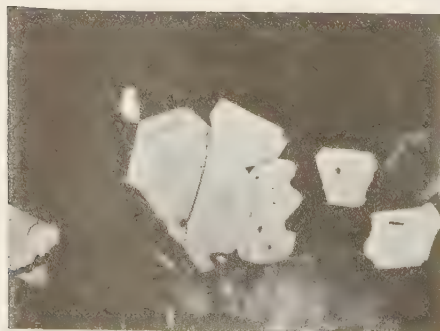


Abb. 27. Gleiches Erzkorn wie in Abb. 26. Thermische Vorbehandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr gegläht. Die Farbe des Erzkornes ist etwas dunkler (bräunlich) als in Abb. 26. Die Oberfläche erscheint leicht fleckig.

Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion
 $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

b.) Chemische Zusammensetzung.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung mit dem Röntgenstrahl- Mikroanalysator zeigt keinen Unterschied gegenüber dem thermisch nicht behandelten Material.

c.) Magnetische Messungen.

α .) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

Abb. 28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung der Basaltprobe:

$$I_{s,Bas} = 2,1 \frac{\Gamma \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dicht des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergibt sich damit für die Sättigungsmagnetisierung

$$J_{s,Bas} = 6,5 \Gamma$$

Zum Vergleich ist in Abb. 29 die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung der 5 min in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 700°C geblühten Probe dargestellt.

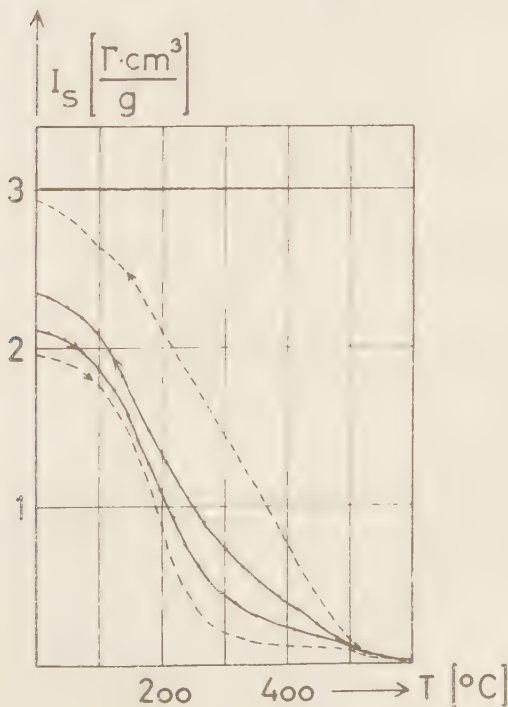


Abb. 28. Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung bei der Probe Rauhher Kulm, Therm. Vorbehandlung: 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C geblüht. (Ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve gibt die Temperaturabhängigkeit der natürlichen Probe an.

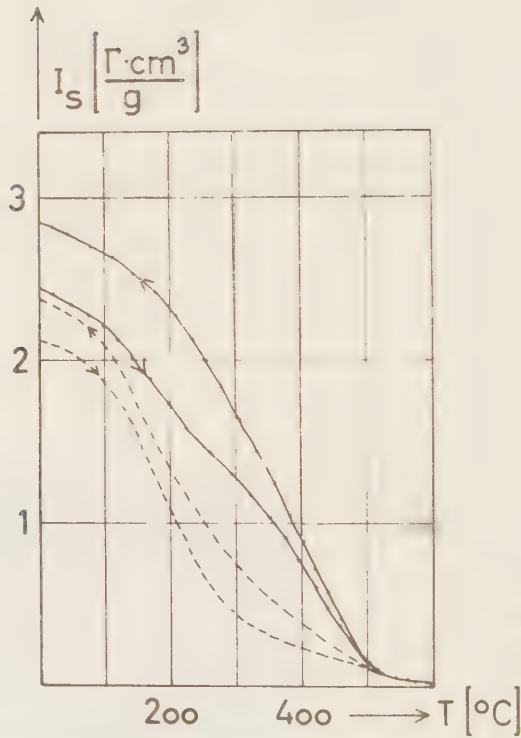


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung bei der Probe Rauher Kulm. Therm. Vorbehandlung: 5 min in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 700 °C geglüht (ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve zeigt die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung der 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C geglühten Probe.

β .) Curietemperatur.

Abb. 30 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes. Daraus erkennt man, daß sich die Probe in einem Zustand befindet, der zwischen dem der natürlichen Probe und dem der 30 min

bei 700 °C in Luft geglühten Probe liegt.

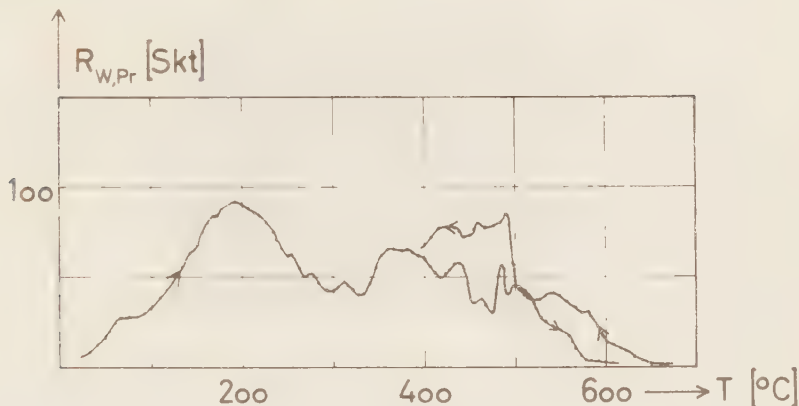


Abb. 30. Temperaturabhängigkeit des von der Probe her-
rührenden HF- Wirkwiderstandes bei der Probe Rauher Kulm.
Therm. Vorbehandlung: 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr
bei 700 °C geglüht.

γ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 60 \text{ Oe}$$

$$J_{sr, Bas} = 1,1 \text{ T}$$

δ.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$TRM = 11,0 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

B.) Basaltprobe B 28-541

1.) Thermisch nicht behandeltes Material.

a.) Petrographische Beschreibung.

Die Probe B 28-541 ist ein Olivinbasalt. Sie erscheint als dunkles feinkörniges Gestein. Bei der Untersuchung im Dünnschliff stellt man fest, daß die Grundmasse aus Pyroxen ($(Ca, Mg, Fe)_2(SiO_3)_2$) und leistenförmigem Plagioklas ($NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$) mit Glas (nicht auskristallisiertes Restmagma) als Füllmaterial besteht. Dazwischen befinden sich Einsprenglinge (bis zu 2 mm Durchmesser) von Olivin ($(Mg, Fe)_2SiO_4$).

In der Grundmasse ziemlich gleichmäßig verteilt sind Erzkörner mit Durchmessern von 50 bis 500 μ . Der Volumenanteil der Erzkörner beträgt 3,7%.

b.) Identifizierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente.

Bringt man auf den Anschliff der Basaltprobe ein Kolloid mit feinstem Magnetit, so lagern sich die Magnetitteilchen auf der ferrimagnetischen Mineralkomponente ab. Abb. 31 läßt erkennen, daß die Erzkörner aus einer ferrimagnetischen und einer nicht ferrimagnetischen Komponente zusammengesetzt sind.

c.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Erzkomponente besteht hauptsächlich aus Körnern von Titanomagnetit (ferrimagnetische Komponente), die Einlagerungen von groben Ilmenitlamellen (nicht ferrimagnetische Komponente) aufweisen (Abb. 32). Der Titanomagnetit bildet eine homogene Grundmasse, die ganz schwach Anisotropieverhalten zeigt.

Die Ilmenitlamellen zeigen in Öl deutlichen Reflexionspleochroismus. Neben dieser Haupterzkomponente finden sich vereinzelt kleinere Einsprenglinge von Ilmenit. Der Volumenanteil des Ilmenits (Lamellen + Einsprenglinge) an der Gesamterzkomponente beträgt etwa 14 %.

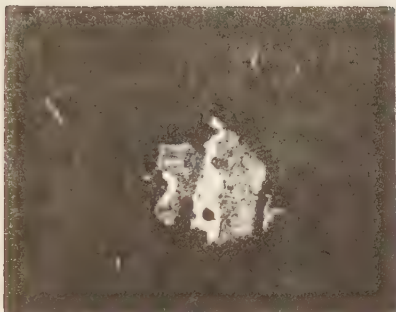


Abb. 31. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Probe B 28-541. Magnetitteilchen aus einem Kolloid haben sich auf der ferrimagnetischen Phase abgelagert (dunkelgrau).

Vergr.: $125 \times$

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

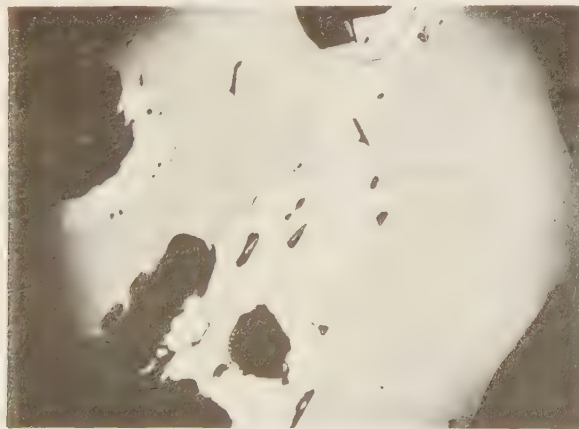


Abb. 32. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Basaltprobe B 28-541. Die Grundmasse (grau) ist Titanomagnetit, die grobe Lamelle ist Ilmenit (lichtgrau). Die Ilmenitlamellen zeigen starken Reflexionspleochroismus. Die Darstellung der verschiedenen Komponenten im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ist in Abb. 67 gegeben.

Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

d.) Chemische Zusammensetzung.

Die Messung der chem. Zusammensetzung mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator bestätigt die erzmikroskopische Beobachtung. Ein quer über das Erzkorn der Abb. 32 gelegtes Profil zeigt, daß sowohl der Titanomagnetit, wie auch die Ilmenitlamelle homogene Zusammensetzung besitzen. Die Ilmenitlamellen und die Ilmeniteinsprenglinge haben die gleiche chemische Zusammensetzung.

Titanomagnetit:	Fe	=	54	Gew.%
	Ti	=	16	Gew.%
	V + Mn	<	1	Gew.%

Ilmenit:	Fe	=	38	Gew.%
	Ti	=	30	Gew.%

Im Vergleich dazu reiner Ilmenit:

Fe	=	36,8	Gew.%
Ti	=	31,6	Gew.%

e.) Magnetische Messungen.

α.) Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Sättigungsmagnetisierung ist in Abb. 33 dargestellt. Bei Zimmertemperatur beträgt die spezifische Sättigungsmagnetisierung der Basaltprobe:

$$I_{s,Bas} = 0,55 \frac{T_{cm^3}}{g}$$

Da die Dichte des Basaltes $\varrho_{Bas} = 3,0$ ist, bekommt man für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 1,65 \text{ T}$$

Die erzmikroskopische Beobachtung ergibt einen Erzgehalt von 3,7 Vol.%, davon sind 14 Vol.% nicht ferrimagnetischer Ilmenit. Wenn man noch berücksichtigt, daß die Dichte von Titanomagnetit $\varrho_{TiM} = 5$ ist, so bekommt man als Gewichts-

anteil der ferrimagnetischen Titanomagnetitkomponente 5,3 Gew.%. Damit ergibt sich für die spez. Sättigungsmagnetisierung der ferrimagnetischen Mineral Komponente:

$$I_{s, \text{Tim}} = 10,4 \frac{\text{G} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

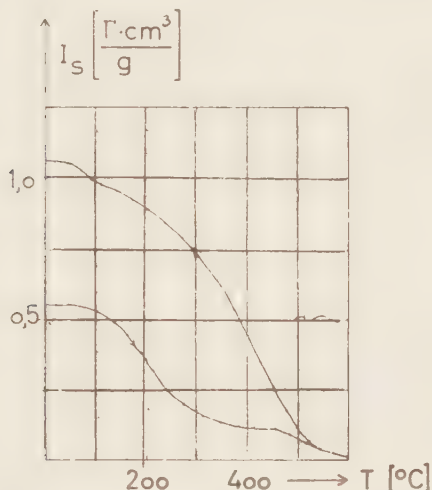


Abb. 33. Spez. Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der thermisch nicht behandelten Probe B 28-541.

β.) Curietemperatur.

In Abb. 34 ist die Temperaturabhängigkeit des nur von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes aufgetragen. Dabei läßt sich erkennen, daß die ferrimagnetische Mineralkomponente nicht homogen ist. Das Material wird durch das Erhitzen während des Meßvorganges (ein Meßvorgang dauert etwa 3 h) stark verändert.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 35 zeigt, daß die thermisch nicht vorbehandelte Probe in einem äußeren magnetisierenden Feld von 500 Oe die Sättigung nahezu erreicht. Die Hysteresiskurve ist nicht geschert.

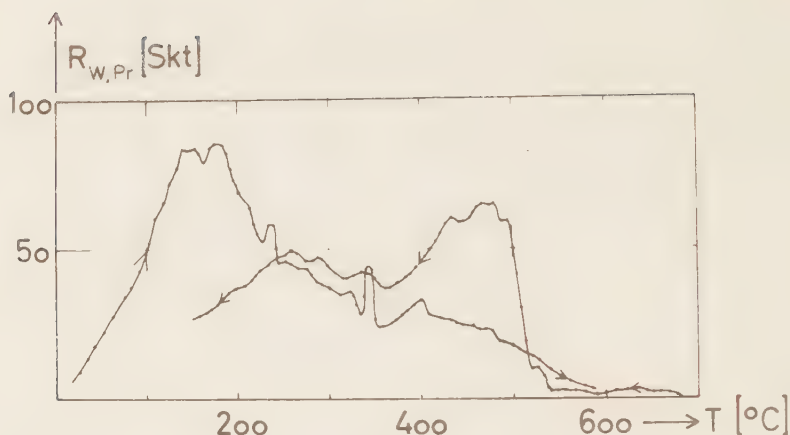


Abb. 34. Temperaturabhängigkeit des von der Probe her-
rührenden HF- Wirkwiderstandes bei der thermisch nicht
behandelten Probe B 28-541 (gleiche Probe wie in Abb.
12). Im Gegensatz zu Abb. 6 (reiner Magnetit) zeigt hier
der Verlauf des HF- Wirkwiderstandes verschiedene Maxima.
Das bedeutet, daß die Probe aus mehreren ferrimagnetischen
Komponenten besteht.

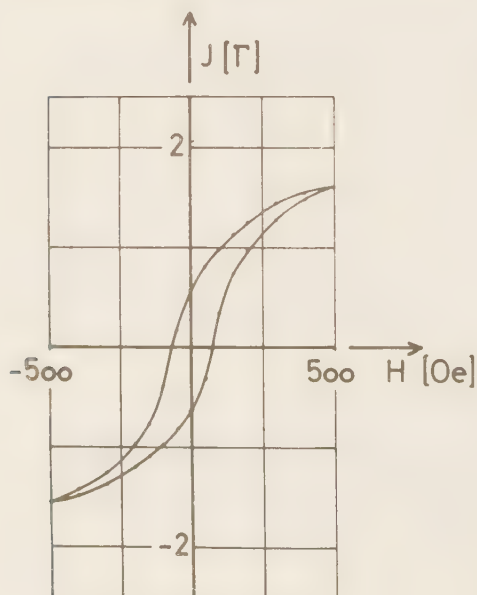


Abb. 35. Hysteresiskurve
der thermisch nicht be-
handelten Probe B 28-541.

d.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 74 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 0,6 \text{ T}$$

e.) Natürliche (NRM) und thermoremanente (TRM) Magnetisierung.

$$NRM = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

Zur Erzeugung der thermoremanenten Magnetisierung wurde die Probe kurzzeitig in einem Vakuum von 10^{-5} Torr auf 700°C erhitzt und anschließend im Erdfeld abgekühlt.

$$TRM = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 Minuten bei 700°C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Erzkörner sind von einer braunen Schicht bedeckt (Abb. 36). Vermutlich handelt es sich um eine Oxydschicht.

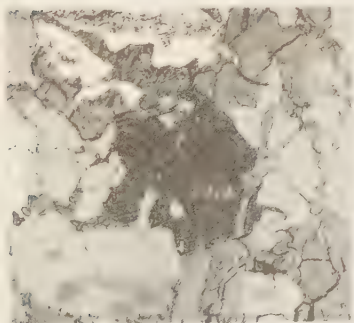


Abb. 36. Erzkorn in der Basaltprobe B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 30 min auf 700°C in Luft erhitzt. Das Erzkorn in der Mitte der Abbildung ist von einer braunen Schicht bedeckt.

Vergr.: $160\times$, Ölimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Schleift man diese braune Schicht ab, so zeigt sich darunter eine einheitliche Schicht, die etwas heller ist, als die ursprünglichen Ilmenitlamellen. Die Schicht zeigt in Öl deutlich Reflexionspleochroismus. Es dürfte sich hier um Ilme-

nit handeln, der durch Aufnahme von Fe_2O_3 eine Aufhellung erfahren hat (vergl. RANDOHR 1960). In Abb. 37 ist die helle Schicht teilweise abpoliert. Nach Abpolieren der durch die Erhitzung an Luft entstandenen Schichten zeigt sich die ursprüngliche Grundmasse mit den Ilmenit tafeln (Abb. 38a und b)

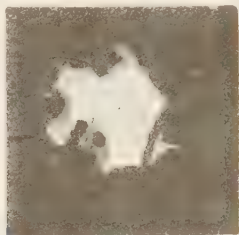


Abb. 37. Erzkorn in den Basaltprobe P 25-541. Thermische Vorbehandlung: 30 min auf 700 °C in Luft erhitzt. Die weiße Schicht, die das Erzkorn nach dem Erhitzen an Luft bedeckt, ist teilweise abgeschliffen. Darunter zeigt sich das ursprüngliche Erzkorn. Bei der hellen Schicht dürfte es sich um Ilmenit handeln, der durch Aufnahme von Fe_2O_3 eine Aufhellung erfahren hat (vergl. RANDOHR 1960).
Vergr.: $125 \times$, Ölimmersion.

Das Reflexionsvermögen der Ilmenit tafeln hat etwas abgenommen. Die ursprünglich vollkommen homogenen Ilmenite zeigen jetzt feine Inhomogenitäten. Ebenso läßt die Grundmasse von Titanomagnetit bei gekreuzten Nicols Inhomogenitäten erkennen (Abb. 38b). Die Oberfläche erscheint z.T. fleckig, z.T. zeigen sich Ansätze von Lamellen.

b.) Magnetische Messungen.

α.) Spezifische Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s, \text{Bas}} = 0,97 \frac{\text{T} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{\text{Bas}} = 3,0$ ergibt sich daraus für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s, \text{Bas}} = 2,9 \text{ T}$$



Abb. 38a. Erzkorn in der Basaltprobe B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht. Die Grundmasse (lichtgrau) ist Titanomagnetit und zeigt Ansätze zu Inhomogenitäten. Ebenso zeigt die Ilmenitlamelle (dunkelgrau) feine Inhomogenitäten. Die Oberfläche erscheint leicht fleckig.
Vergr.: 600x, Olimmersion.



Abb. 38b. Gleiches Erzkorn wie in Abb. 38a. Nicols nicht ganz gekreuzt.
Vergr.: 600x, Olimmersion.

$$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Die erzmikroskopische Beobachtung zeigt, daß der Titanomagnetit nicht mehr homogen ist. Da sich dadurch der Volumenanteil der ferrimagnetischen Phase nicht mehr abschätzen läßt, ist es nicht möglich die Magnetisierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente anzugeben.

β .) Curietemperatur.

Abb. 39 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

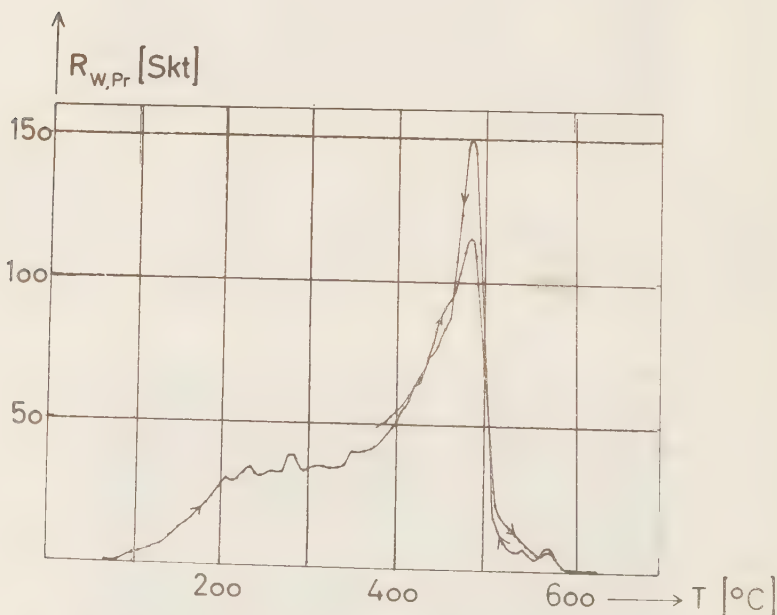


Abb. 39. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700 $^{\circ}C$ in Luft geglüht. Neben der ferrimagnetischen Komponente mit einem Curiepunkt bei 510 $^{\circ}C$ treten alle übrigen ferrimagnetischen Komponenten in den Hintergrund.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 40 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve. Die Sättigung wird bei einem äußeren Feld von 500 Oe nicht mehr erreicht.

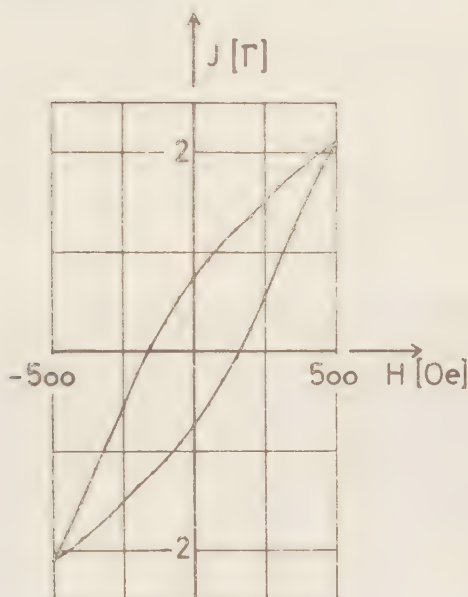


Abb. 40. Hysteresiskurve der Probe B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geätzt. Die Kurve ist nicht geschert.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 405 \text{ Oe}$$

$$J_{\text{sr. Res}} = 1,71 \text{ } \Gamma$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$\text{TRM} = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ } \Gamma$$

3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geblüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Das Erzkorn ist von einer graubraunen Schicht bedeckt. Darunter befindet sich wieder eine helle Schicht, ebenso wie in Abschnitt 2a beschrieben. Nach Abpolieren dieser Schicht zeigt sich die Grundmasse mit den groben Ilmenit tafeln. In der Grundmasse lassen sich Inhomogenitäten erkennen. Besonders deutlich werden diese Inhomogenitäten bei nicht ganz gekreuzten Nicols. (Abb. 41). Die Oberfläche erscheint fleckig. Auch die Ilmenite zeigen kleine Inhomogenitäten.



Abb. 41. Erzkorn in der Basaltprobe B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft geblüht. Grundmasse und Lamelle zeigen eine fleckige Oberfläche: In der Grundmasse befinden sich daneben Ansätze zu Lamellensystemen. Vergr.: 600x, Ölimmersion. Nicols nicht ganz gekreuzt.

$\times \frac{1}{2}$

b.) Magnetische Messungen.

α.) Spezifische Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s, \text{Bas}} = 0,92 \frac{\text{T} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{\text{Bas}} = 3,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergibt sich für

die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 2,76 \text{ T}$$

β .) Curietemperatur.

Abb. 42 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

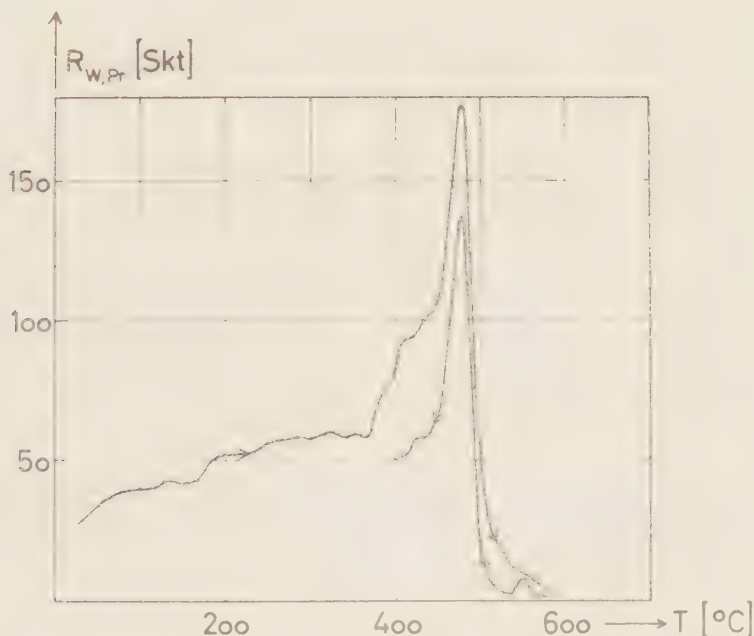


Abb. 42. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei B 26-541. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 $^{\circ}C$ in Luft geblüht. Neben der dominierenden ferrimagnetischen Komponente mit einem Curiepunkt bei 510 $^{\circ}C$ zeigt sich ganz schwach eine ferrimagnetische Komponente mit einem Curiepunkt bei 560 $^{\circ}C$. Das deutet darauf hin, daß sich etwas Magnetit gebildet hat, (vergl. S. 49).

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 43 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve.

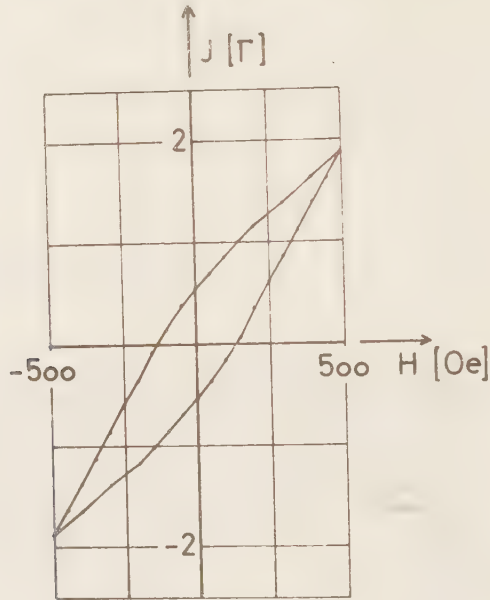


Abb. 43. Hysteresiskurve der Probe B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft gegläht. Die Kurve ist nicht gesichert.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 276 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 1,7 \text{ Γ}$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$TRM = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ Γ}$$

4. Weitere thermische Behandlung: 12 h bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Das Erzkorn ist von einer graubraunen Schicht bedeckt. Darunter wie schon in Abschn. 2a und 3a beschrieben, eine helle Schicht. Bei weiterem Abpolieren stellt man fest, daß die helle Schicht kontinuierlich in den eigentlichen Titanomagnetit übergeht. Die Inhomogenitäten der Grundmasse lassen sich jetzt auch bei nicht gekreuzten Nicols feststellen (Abb. 44a). Die Oberfläche erscheint fleckig. Die ursprüngliche Grundmasse wird von einem ziemlich hell erscheinenden, in Reflexionspolarisations zeigenden Mineral verdrängt. Die Analyse mit dem Röntgenrohr-Mikroanalysator zeigt, daß sich die chem. Zusammensetzung des ursprünglichen Titanomagnetits stark verändert hat. In Abb. 57 auf Seite 72 sind die verschiedenen Komponenten im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dargestellt.

Die ursprünglich vollkommen homogenen Ilmenitkristalle zeigen ebenfalls Inhomogenitäten. Über die Veränderung von Ilmenit durch Oxidation sind von verschiedenen Autoren Arbeiten veröffentlicht worden. BAILEY, COMERON, SPEDDEN und WEEGE (1956) unterscheiden bei der Veränderung von Ilmenit durch Oxidation drei Zustände:

1. Fleckiger Ilmenit. Die Ilmenitkörner erscheinen im Auflichtmikroskop fleckig durch Verwachsungen von Ilmenit mit einem isotropen Mineral (amorphes Eisen-Titanosyl), das heller erscheint als Ilmenit.
 2. Der Ilmenit hat sich vollständig in das isotrope Material umgewandelt.
 3. Fortschreitende Umwandlung der isotropen Substanz in kristallinen Leukozen (Bailey und Mitarbeiter verstehen darunter ein Alterungsprodukt, das feines kristallines TiO_2 enthält.)
- Im Gegensatz zu der Arbeit von Bailey und Mitarbeiter finden LYND, SIGURDSON, NORTH und ANDERSON (1954) bei der Beobachtung der Veränderung von Ilmenit keine scharf definierten Zustände, sondern nur allmähliche Übergänge. FLINTER (1959) findet als

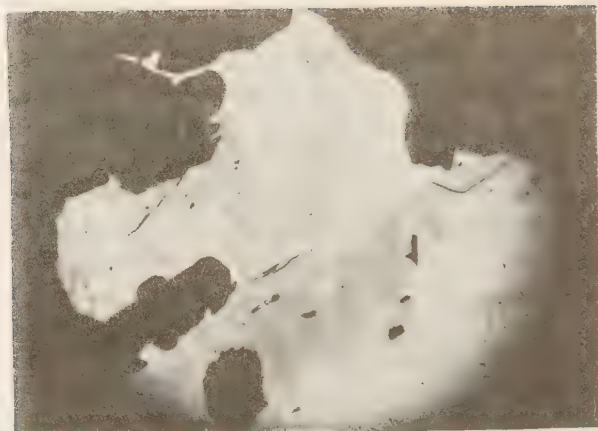


Abb. 44a Erzkorn in der Basaltprobe B 28-541, Thermische Vorbehandlung: 14 h bei 700°C in Luft geglüht. Die ursprüngliche Grundmasse (grau) wird von einem hellen Mineral verdrängt. Die Ilmenitlamellen (dunkelgrau) zeigen Inhomogenitäten: Die Oberfläche erscheint leicht fleckig. Die Darstellung der verschiedenen Komponenten im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ist auf Seite 72 gegeben.

Vergr.: $600\times$, Ölimmersion. $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

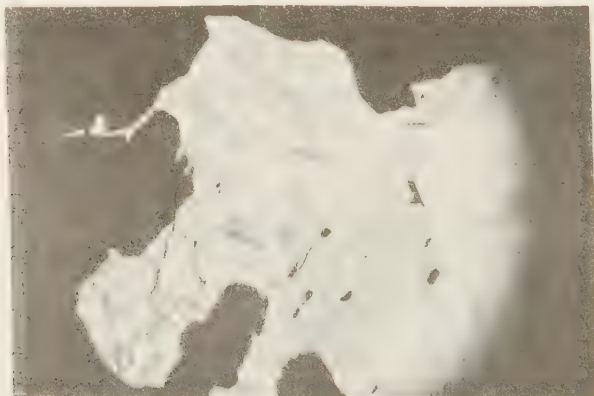


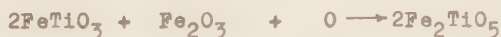
Abb. 44b. Gleiches Erzkorn wie in Abb. 44a. Vergr. $600\times$, Ölimmersion. Nicols nicht ganz gekreuzt.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

Endprodukt des Alterungsprozesses von Ilmenit ein feines Mineralaggregat, das er Arizonit nennt. Im Gegensatz zu PALMER (1909) versteht er darunter kein einheitliches Mineral der chemischen Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Flinter bezieht sich bei seiner Untersuchung auf eine Arbeit von OVERHOLT, VAUX und RODDA (1950) in der gezeigt ist, daß Arizonit kein einheitliches Mineral, sondern ein Mineralaggregat von Hämatit, Ilmenit, Anatas und Rutil ist. Im Gegensatz dazu behauptet KARKHANAVALA (1959), daß es doch ein einheitliches Mineral der chem. Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ gibt, wie ursprünglich von Palmer angenommen wurde.

Die Untersuchung mit dem Röntgenstrahl- Mikroanalysator an der Ilmenitlamelle der Abb. 44a zeigt, daß sich der Ilmenit teilweise in ein Material der chem. Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (Arizonit ?) und teilweise in ein Material der Zusammensetzung Fe_2TiO_5 (Pseudobrookit) umgewandelt hat. Besteht im vorliegenden Fall der Arizonit aus einem Mineralaggregat, so müssen die einzelnen Anteile kleiner als $10\mu^3$ sein (da mit dem Mikroanalysator ein Volumen von etwa $10\mu^3$ analysiert wird.)

Nach RAMDOHR (1960) bildet sich Pseudobrookit bei Erhitzung von Titanomagnetit und Ilmenit auf Temperaturen von 1100°C . Ramdohr gibt dafür folgende Beziehungen an:



Die Curiepunktmessungen mit der HF-Methode zeigen (Abb. 24, 45, 59), daß die in Luft geglühten Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 im Gegensatz zu den thermisch nicht behandelten Proben geringe Anteile von reinem Magnetit enthalten (Curiepunkt bei 575°C). Diese Beobachtung läßt sich mit Hilfe der Beziehungen von Ramdohr erklären.

b.) Chemische Zusammensetzung.

Grundmasse: Fe = 57 Gew.%

Ti = 12 Gew.%

Neu gebildetes helles Mineral: Fe = 49 Gew.%

Ti = 18 Gew.%

Ilmenittafel: Neben der ursprünglichen Zusammensetzung finden sich Bereiche mit der Zusammensetzung

Fe = 46 Gew.%	Pseudobrookit
Ti = 20 Gew.%	(Fe ₂ TiO ₅)

und	Fe = 29 Gew.%	Arizonit ?
	Ti = 36 Gew.%	(Fe ₂ Ti ₃ O ₉)

Im Vergleich dazu: Reiner Pseudobrookit

Fe = 46,6 Gew.%

Ti = 20,0 Gew.%

Reiner Arizonit:

Fe = 28,0 Gew.%

Ti = 36,0 Gew.%

c.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 1,32 \frac{T \cdot cm^3}{g}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,0 \frac{g}{cm^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 3,95 T$$

β.) Curietemperatur.

Abb. 45 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 46 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve.

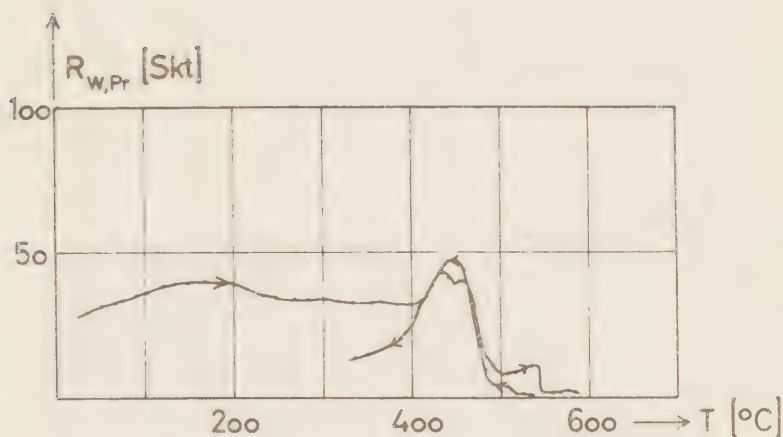


Abb. 45. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF-Wirkwiderstandes bei B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 14 h bei 700 °C in Luft geglüht.

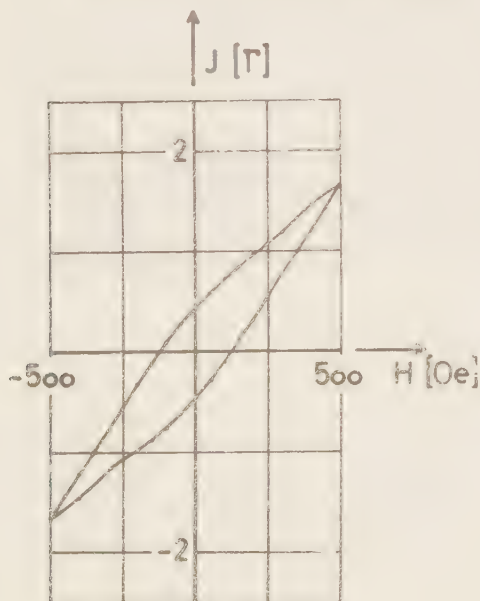


Abb. 46. Hysteresis-kurve der Probe B28-541. Thermische Vorbehandlung: 14 h auf 700 °C in Luft erhitzt. Die Kurve ist nicht gesichert.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 240 \text{ Oe}$$

$$J_{sr, Bas} = 1,26 \text{ T}$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$TRM = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

5. Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erhitzt.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Abb. 47 zeigt ein Erzkorn der thermisch nicht behandelten Probe. Es lassen sich in der homogenen Grundmasse aus Titanomagnetit grobe Ilmenittafeln erkennen (vergl. S. 35).



Abb. 47. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Basaltprobe B 28-541. Die Grundmasse ist Titanomagnetit (grau) die Lamellen sind Ilmenit (weißgrau). Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.

Nach $24 \frac{12}{2}$ -stündigem Glühen bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr ist die Grundmasse dieses Erzkornes von einem blauen Film überzogen, der sich sehr leicht abpolieren läßt. (Bei der Probe

Rauher Kulm läßt sich kein derartiger Film beobachten, vergl. S.30). Die Ilmenitlamellen sind völlig unverändert.

Abb. 48 zeigt das Erzkorn nach Abpolieren des blauen Films. Die Grundmasse ist von feinen Rissen durchzogen und hat ein deutliches Relief. Die Farbe der Grundmasse erscheint etwas dunkler (bräunlich) als im Ausgangsmaterial. Die Grundmasse zeigt schwaches Anisotropieverhalten.



Abb. 48. Erzkorn in der Basaltprobe B 28-541 nach 24-stündigem Glühen bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die weißen Lamellen sind Ilmenit. Die Grundmasse von Titanomagnetit (grau) ist von zahlreichen Rissen durchzogen. Die Farbe der Grundmasse ist deutlich dunkler als im Ausgangszustand.

Vergr.: $600 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \times$, Ölimmersion

b.) Chem. Zusammensetzung.

Die Untersuchung der chem. Zusammensetzung mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator zeigt keinen Unterschied gegenüber dem thermisch nicht behandelten Material.

c.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 1,0 \frac{\Gamma_{cm^3}}{g}$$

Mit der Dichte des Basaites $\rho_{\text{Bas}} = 3,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bekommt man für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,\text{Bas}} = 3,0 \text{ T}$$

β .) Curietemperatur.

Abb. 49 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes. Daraus läßt sich entnehmen, daß sich die Probe in einem Zustand befindet, der zwischen dem der natürlichen Probe und dem der 30 min auf 700 °C an Luft erhitzten Probe liegt.

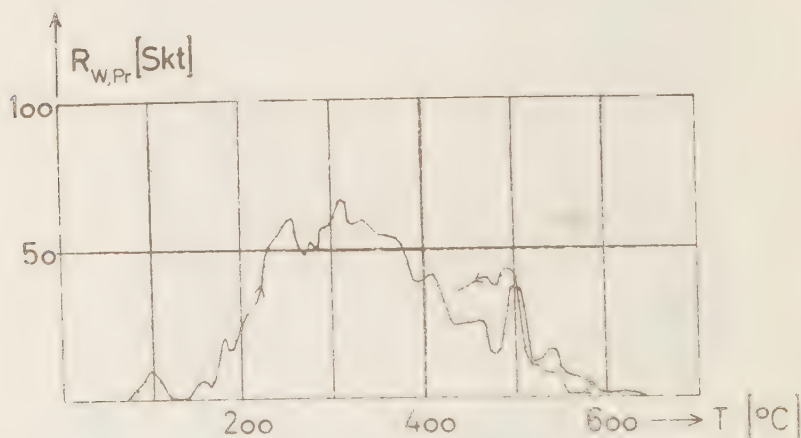


Abb. 49. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei B 28-541. Thermische Vorbehandlung: 24 h bei 700 °C in einer Vakuum von $1 \cdot 10^{-2}$ Torr geglüht.

γ .) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 218 \text{ Oe}$$

$$J_{ar,\text{Bas}} = 1,16 \text{ T}$$

δ .) Thermoremanente Magnetisierung.

$$\text{TRM} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

C. Basaltprobe L 24.

1. Thermisch nicht behandeltes Material.

a.) Petrographische Beschreibung.

Der Basalt erscheint als dunkles feinkörniges Gestein. Die Untersuchung am Dünnschliff zeigt, daß die Grundmasse aus leistenförmigem Plagioklas, Pyroxen und Glas besteht. Dazwischen befinden sich Einsprenglinge aus Olivin von etwa 0,5 mm Durchmesser. In der Grundmasse ziemlich gleichmäßig verteilt sind Erzkörner mit Durchmessern von etwa 100μ . Der Volumenanteil beträgt 2,5% (Abb.50).

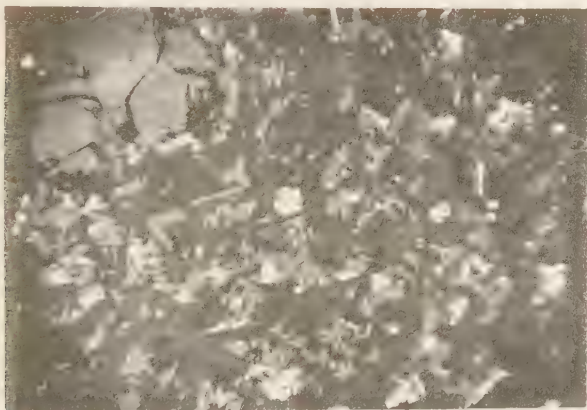


Abb. 50. Verteilung der Erzkomponente (weiß) in der Basaltprobe L 24. Vergr.: $35\times$.
 $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

b.) Identifizierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente.

Bringt man auf einen Anschliff der Basaltprobe ein Kolloid mit feinstem Magnetit, so lagern sich die Magnetitteilchen nur auf den Erzkörnern ab. Die Erzkörner werden jedoch nur an bestimmten Stellen mit Magnetit bedeckt; d.h. sie sind nicht homogen, sondern setzen sich aus einer ferrimag-

netischen (in Abb. 51 grau erscheinend) und einer nicht ferrimagnetischen Phase (in Abb. 51 weißgrau erscheinend) zusammen.

c.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Erzkörner bestehen aus einer Grundmasse von Titanomagnetit (in Abb. 51 grau erscheinend), die von einem ziemlich hellen Mineral verdrängt wird. Träger des Ferrimagnetismus ist der Titanomagnetit. Das helle Mineral zeigt in Öl deutlich Reflexionspleochroismus. Der Vergleich mit der Analyse mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator zeigt, daß es sich bei dieser Komponente um Fe_2O_3 - reichen Ilmenit handelt (siehe Abb. 66).

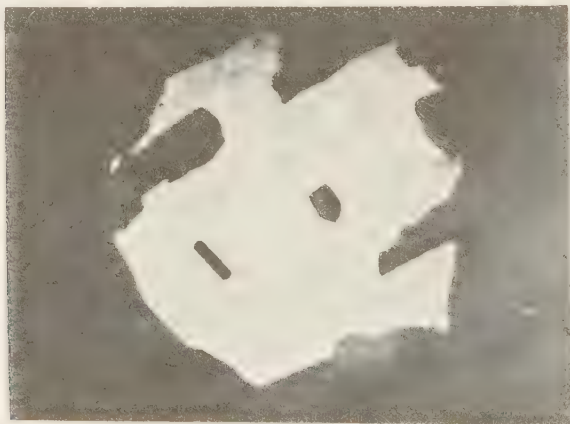


Abb. 51. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Probe A 24. Die Grundmasse aus Titanomagnetit (grau) wird von einem hellen in Öl Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt. Die Darstellung der verschiedenen Komponenten im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ist in Abb. 66 gegeben.

Vergr.: $600\times$, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

d.) Chemische Zusammensetzung.

Die chemische Zusammensetzung des in Abb. 51 grau erscheinenden Titanomagnetits ist:

$$\text{Fe} = 54 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{Ti} = 17 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{V} + \text{Mn} < 1 \text{ Gew.}\%$$

Die Zusammensetzung des in Abb. 51 hell erscheinenden Minerals ist:

$$\text{Fe} = 52 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{Ti} = 18 \text{ Gew.}\%$$

e.) Magnetische Messungen.

α .) Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung.

Die Temperaturabhängigkeit der spez. Sättigungsmagnetisierung der Basaltprobe ist in Abb. 52 dargestellt. Bei Zimmertemperatur beträgt die spez. Sättigungsmagnetisierung:

$$I_{s,\text{Bas}} = 0,56 \frac{\text{Em}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho = 3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bekommt man für die Sättigungsmagnetisierung: $J_{s,\text{Bas}}$

$$J_{s,\text{Bas}} = 1,74 \text{ T}$$

Wegen der Inhomogenität der Erzkomponente läßt sich der Volumenanteil der ferrimagnetischen Mineralkomponente nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen (vergl. Abb. 51). Es ist deshalb auch nicht möglich, die Magnetisierung der ferrimagnetischen Mineralkomponente anzugeben.

β .) Curietemperatur.

In Abb. 53 ist die Temperaturabhängigkeit des nur von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes aufgetragen. Es läßt sich erkennen, daß das ferrimagnetische Material nicht homogen ist. Durch das Erhitzen während des Meßvorganges wird die Probe stark verändert.

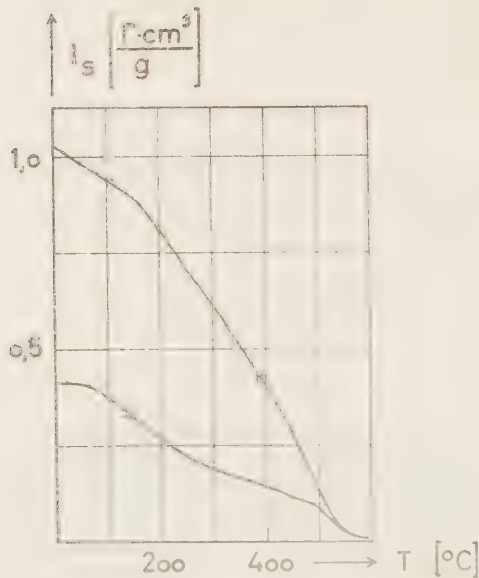


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Temperatur bei der thermisch nicht behandelten Probe L 24.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 15 zeigt, daß die magnetischen Eigenschaften der Probe in einem äußeren Magnetfeld von 800 Oe und 400 MHz schon fast erreicht. Die Hysteresisschleife ist noch schwach.

δ.) Koerzitivfeld und Sättigungsmagnetisierung:

$$H_c = 130 \text{ Oe}$$

$$J_{sr, Bas} = 0,51 \text{ T}$$

ε.) Natürliche (NRM) und thermoremanente (TRM) Magnetisierung.

$$NRM = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

Zur Erzeugung der thermoremanenten Magnetisierung wurde die Probe kurzzeitig in einem Vakuum von 10^{-5} Torr auf 700 °C

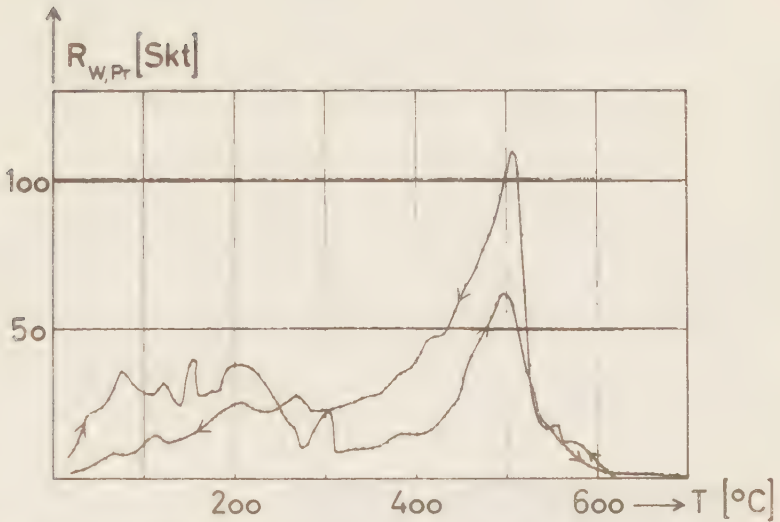


Abb. 53. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei der thermisch nicht behandelten Probe L 24. Im Gegensatz zu Abb. 6 (reiner Magnetit) zeigt hier der Verlauf des HF- Wirkwiderstandes verschiedene Maxima. Das bedeutet, daß die Probe aus verschiedenen ferrimagnetischen Komponenten besteht.

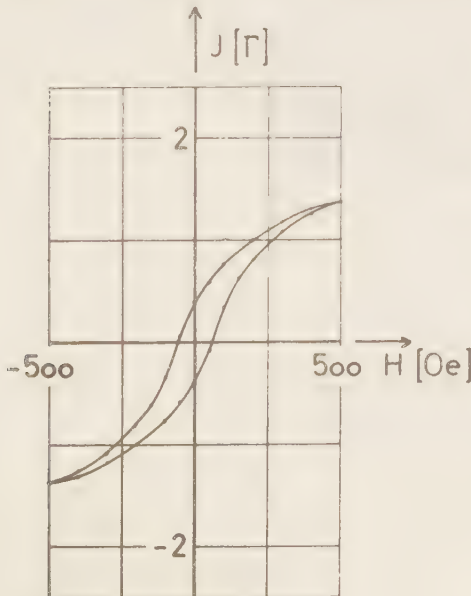


Abb. 54. Ungescherte Hysteresiskurve der thermisch nicht behandelten Basaltprobe L 24.

erhitzt und anschließend im Erdfeld abgekühlt.

$$\text{TRM} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

2. Probe thermisch vorbehandelt: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Die Erzkörner sind von einer braunen Schicht bedeckt. Nach Abpolieren dieser Schicht zeigt sich ebenso wie bei den Proben Rauher Kulm und B 28-541 eine weiße Schicht, die in Öl deutlich Reflexionspleochroismus zeigt. Es dürfte sich dabei wieder um Fe_2O_3 -reichen Ilmenit handeln. Nach Abpolieren dieser Schicht zeigt sich das ursprüngliche Erzkorn, das deutlich inhomogen ist (Abb.55).

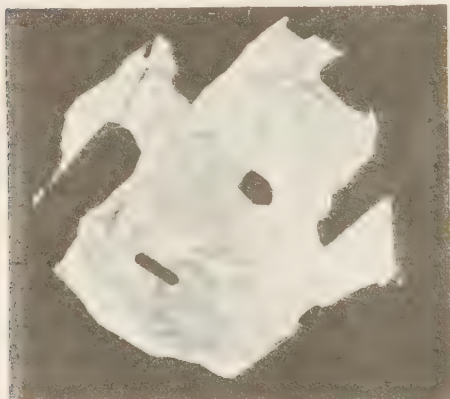


Abb. 55 Erzkorn in der Probe L 24. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht. Nach Abpolieren der oberen Oxydschichten läßt das Erzkorn Inhomogenitäten erkennen. Die Oberfläche erscheint fleckig.
Vergr.: $600 \times$, Ölimmersion.
 $\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

b.) Magnetische Messungen.

α.) Spezifische Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,\text{Bas}} = 1,2 \frac{\text{T} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Mit der Dicht des Basaltess $\rho_{\text{Bas}} = 3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,\text{Bas}} = 3,8 \text{ T}$$

β.) Curietemperatur.

Abb. 56 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

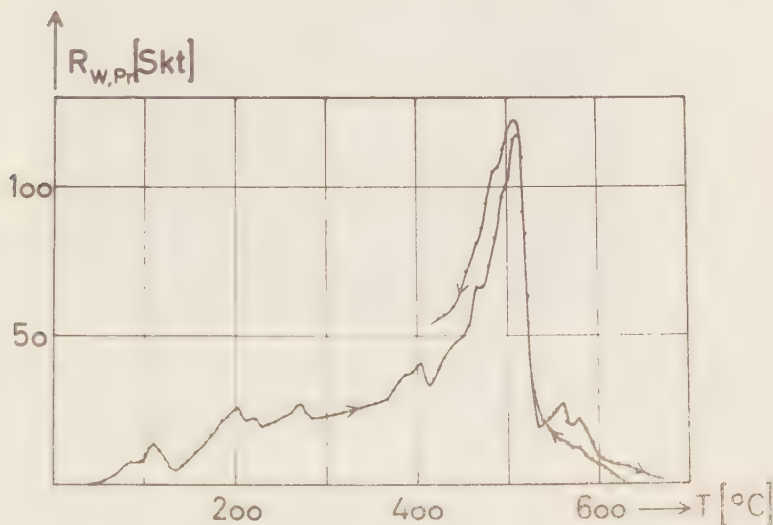


Abb. 56. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes bei L 24. Thermisch Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht. Eine ferrimagnetische Komponente mit einem Curiepunkt bei 525 °C drängt alle anderen Komponenten in den Hintergrund.

γ.) Hysteresisschleife.

Abb. 57 zeigt die ungescherte Hysteresisschleife. Die Sättigung wird in einem äußeren magnetisierenden Feld von 500 Oe nicht erreicht.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 453 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 2,6 \text{ T}$$

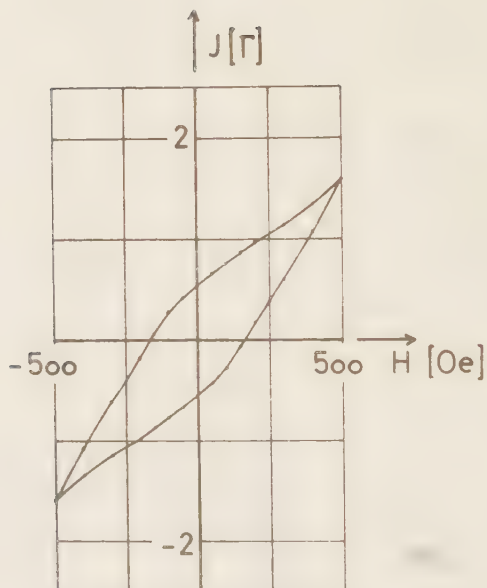


Abb. 57. Ungescherte Hysteresiskurve der Basaltprobe L 24. Thermische Vorbehandlung: 30 min bei 700 °C in Luft geglüht.

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$\text{TRM} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

3. Weitere thermische Behandlung: 70 min bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Nach Abpolieren der Oberflächenschichten erkennt man, daß das ursprüngliche Erzkorn sehr inhomogen ist (Abb. 58). Die verschiedenen Komponenten des Kornes sind eng miteinander verwachsen.



Abb. 58. Erzkorn in der Basaltprobe L 24. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft geglüht. Das Erzkorn besteht aus verschiedenen Komponenten, die eng miteinander verwachsen sind.

Vergr.: 600 $\times$, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

b.) Magnetische Messungen.

α .) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$I_{s,Bas} = 1,0 \frac{T \cdot cm^3}{g}$$

Mit der Dicht des Basaltes $\rho_{Bas} = 3,1 \frac{g}{cm^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s,Bas} = 3,1 T$$

β .) Curietemperatur.

Abb. 59 zeigt die Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Wirkwiderstandes.

γ .) Hysteresisschleife.

Abb. 60 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve.

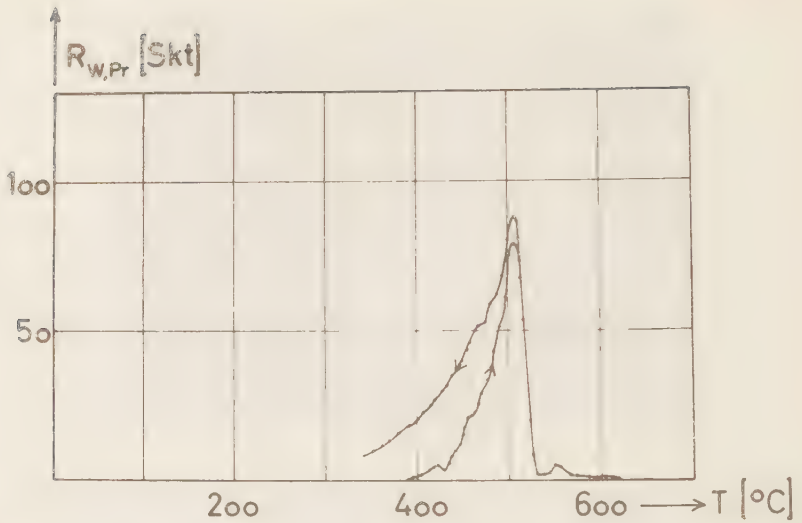


Abb. 59. Temperaturabhängigkeit des von der Probe herrührenden HF- Widerstandes bei L 24. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft gegläht. Im Gegensatz zu Abb. 53 zeigt sich jetzt nur noch eine magnetische Phase.

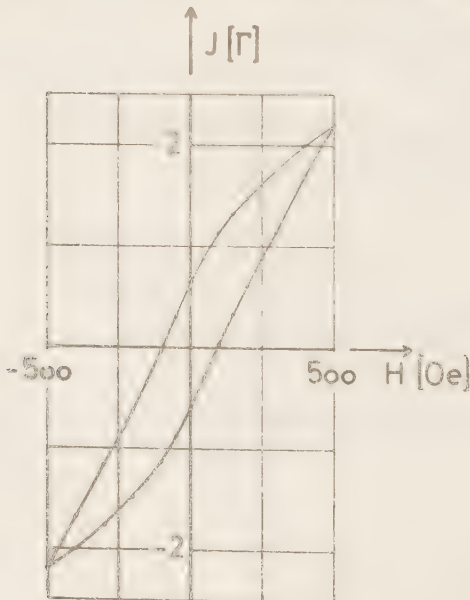


Abb. 60. Ungescherte Hysteresiskurve der Probe L 24. Thermische Vorbehandlung: 100 min bei 700 °C in Luft gegläht.

δ.) Koerzitivkraft und Sättigungsremanenz.

$$H_c = 251 \text{ Oe}$$

$$J_{sr,Bas} = 1,7 \text{ T}$$

ε.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$TRM = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

4.) Weitere thermische Behandlung: 12 h bei 700 °C in Luft geglüht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.

Beim Abpolieren der obersten Schichten stellt man fest, daß die helle Schicht kontinuierlich in den ursprünglichen Titanomagnetit übergeht. Nach Abpolieren der Schichten erkennt man, daß das Erzkorn sehr inhomogen ist. Die Oberfläche erscheint fleckig. Die ursprüngliche Grundmasse wird von einem ziemlich hell erscheinenden, in Öl Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt. (Abb.

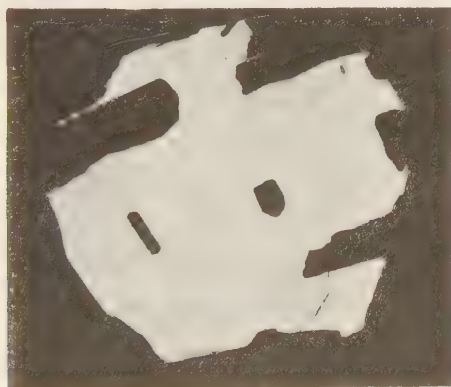


Abb. 61. Erzkorn in der Probe L 24. Thermische Vorbehandlung: 14 h bei 700 °C in Luft geglüht. Die ursprüngliche Grundmasse wird von einem hellen in Öl Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt. Vergr.: 600 ×, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

b.) Chemische Zusammensetzung.

Die chem. Analyse mit dem Röntgenfluoreszenz-Mikroanalysator läßt keine unterschiedliche Zusammensetzung des Grundmas für Abb. 61 erkennen. Die verschiedenen Elementkonzentrationen sind für eine derartige Analyse zu klein ausgebildet.

c.) Magnetische Messungen.

α.) Spez. Sättigungsmagnetisierung.

$$J_{s, \text{Bas}} = 1,15 \frac{\text{A}}{\text{m}}$$

Mit der Dichte des Basaltes $\rho_{\text{Bas}} = 3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung:

$$J_{s, \text{Bas}} = 4,12 \text{ T}$$

β.) Hysteresisschleife.

Abb. 62 zeigt die ungescherte Hysteresiskurve.

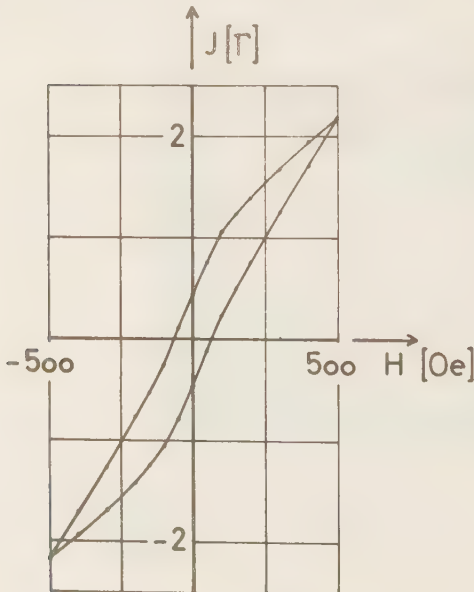


Abb. 62. Ungescherte Hysteresiskurve der Probe L 24. Therm. Vorbehandlung 14 h bei 700 °C in Luft geätzt.

5. Thermische Behandlung: 24 h bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr gegläht.

a.) Erzmikroskopische Beobachtung.



Abb. 63. Erzkorn in der thermisch nicht behandelten Probe L 24. Die Grundmasse aus Titanomagnetit (grau) wird von einem hellen, in Öl Reflexionspleochroismus zeigenden Mineral verdrängt.

Vergr.: 600 $\times$, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

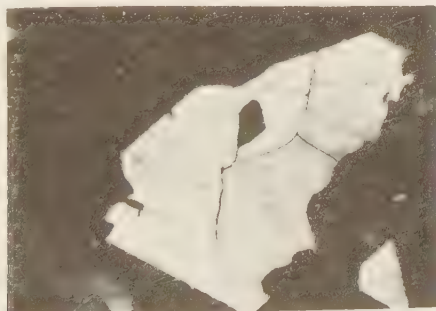


Abb. 64. Gleiches Erzkorn wie in Abb. 63. Thermische Vorbehandlung: 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C gegläht. Das Erzkorn ist von einem blauen Film überzogen.

Vergr.: 600 $\times$, Ölimmersion.

$\times \frac{\sqrt{2}}{2}$

Die Abb. 63 und 64 zeigen das gleiche Erzkorn, Abb. 63 in thermisch nicht behandeltem Zustand und Abb. 64 nach 24-stündigem Glühen in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C. Das thermisch behandelte Erzkorn (Abb. 64) ist

von einem blauen Film überzogen, der sich sehr leicht abpolieren läßt (vergl. das Verhalten von B 28-541, Abb. 48). Bei der entsprechend behandelten Probe Rauher Kulm läßt sich kein derartiger Film beobachten.

b.) Magnetische Messungen.

α.) Thermoremanente Magnetisierung.

$$TRM = 4,0 \cdot 10^{-3} T$$

IV. Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Titanomagnetiten durch thermische Behandlung.

Für die Interpretation der Veränderungen der chemischen Zusammensetzung von Titanomagnetiten ist es nützlich den Begriff der "Oxydationslinien" und der "Auswanderungslinien" im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ einzuführen.

a.) Oxydationslinien und Auswanderungslinien im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Wird eine Verbindung aus dem System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ oxydiert, so verschiebt sich die chemische Zusammensetzung im ternären Diagramm entlang einer Geraden $\frac{\text{Fe}}{\text{Ti}} = \text{const.}$ NAGATA (1961) nennt diese Geraden "Oxydationslinien". Verändert sich der Titangehalt einer Verbindung aus dem System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, z.B. durch schrittweise Auswanderung der Titanionen (wobei sich am Fe- bzw. O-Gehalt nichts ändert), so verschiebt sich die chem. Zusammensetzung im ternären Diagramm der Abb. 65 entlang einer Geraden $\frac{\text{O}}{\text{Fe}} = \text{const.}$ Um deutlich zu machen, daß eine derartige Veränderung keine gewöhnliche Entmischung im Sinn des meist in der Literatur diskutierten Phänomens darstellt (Zerfallen eines Mischkristalles in die Endglieder, z.B. ein Mischkristall der Ilmenit - Hämatit - Verbindungslinie in Ilmenit und Hämatit) werden diese Geraden im folgenden "Auswanderungslinien" genannt. Bei einer Titanauswanderung verschiebt sich die chem. Zusammensetzung im ternären Diagramm der Abb. 65 immer von links nach rechts.

In Abb. 65 sind die Oxydationslinien ausgezogen und die Auswanderungslinien gestrichelt eingezeichnet.

b.) Chem. Zusammensetzung der Erzkomponenten der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

α.) Die Probe Rauher Kulm (thermisch nicht behandeltes Material).

Die Erzkomponente dieser Probe ist in Abb. 66 mit O eingetragen. Sie ist ein Glied der Titanomagnetitreihe.

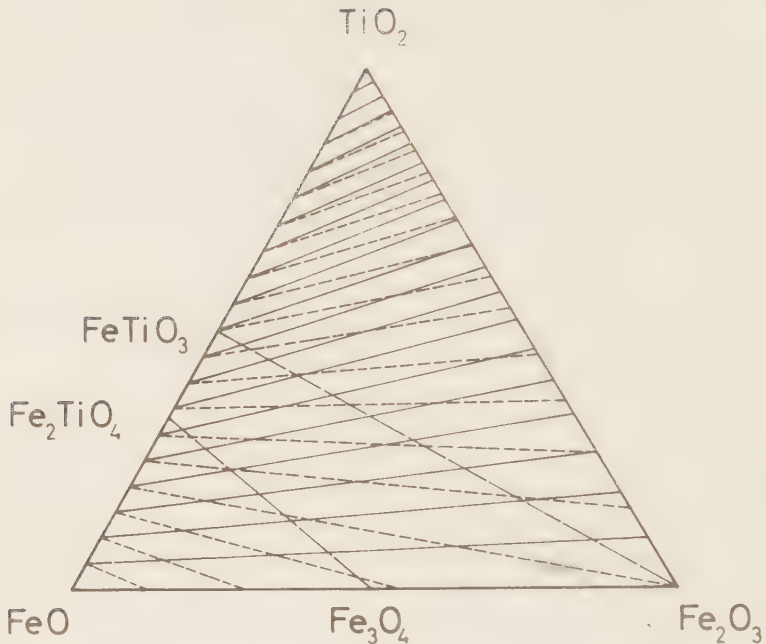


Abb. 65. In das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ sind Geraden eingezeichnet, auf denen gilt $\text{Fe}/\text{Ti} = \text{const}$ (Oxydationslinien) und $\text{O}/\text{Fe} = \text{const}$ (Titan-Auswanderungslinien). Die Oxydationslinien sind ausgezogen die Auswanderungslinien gestrichelt.

β.) Die Probe B 28-541 (thermisch nicht behandeltes Material und 14 h auf 700°C in Luft erhitzt).

Die Erzkomponenten der Probe B 28-541 sind in Abb. 67 eingezeichnet. Die ferrimagnetische Komponente (Titanomagnetit) des natürlichen Materials ist mit $\circ$, die nicht ferrimagnetische Komponente des natürlichen Materials (Ilmenit) mit $\square$ eingetragen.

Bei der thermisch vorbehandelten Probe sind die beiden aus der ferrimagnetischen Komponente entstandenen Phasen mit $\bullet_1$ und $\bullet_2$ die aus der nicht ferrimagnetischen Komponente entstandenen Phasen mit $\blacksquare$ gekennzeichnet.

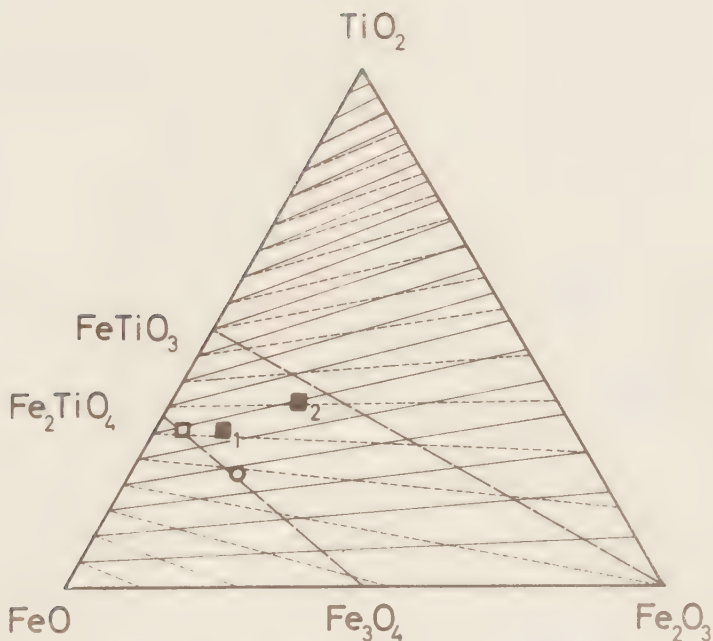


Abb. 66. Darstellung der chem. Zusammensetzung der Erzkomponenten der natürlichen (thermisch nicht behandelten) Proben Rauher Kulm (○) und L 24 (■₁ und ■₂). □ zeigt die Zusammensetzung einer hypothetischen Ausgangsphase von L 24 aus der die beiden Phasen ■₁ und ■₂ durch Titan- Auswanderung bzw. Oxydation entstanden sein können. Die ferrimagnetischen Phasen sind ○ und ■₁. Die Oxydationslinien sind ausgezogen, die Auswanderungslinien gestrichelt eingetragen.

Dabei ist auffallend, daß der ursprüngliche Titanomagnetit und die Phase ○₁ auf der gleichen Auswanderungslinie liegen. Auf Grund dieser Messung läßt sich noch nicht entscheiden, welche der beiden Phasen ○₁ und ○₂ Träger des Ferrimagnetismus ist. Dazu ist es notwendig die Messung der Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der thermischen Vorbehandlung und die erzmikroskopische Beobachtung heranzuziehen. Die Beobachtung der Ablagerung von Magnetitteilchen

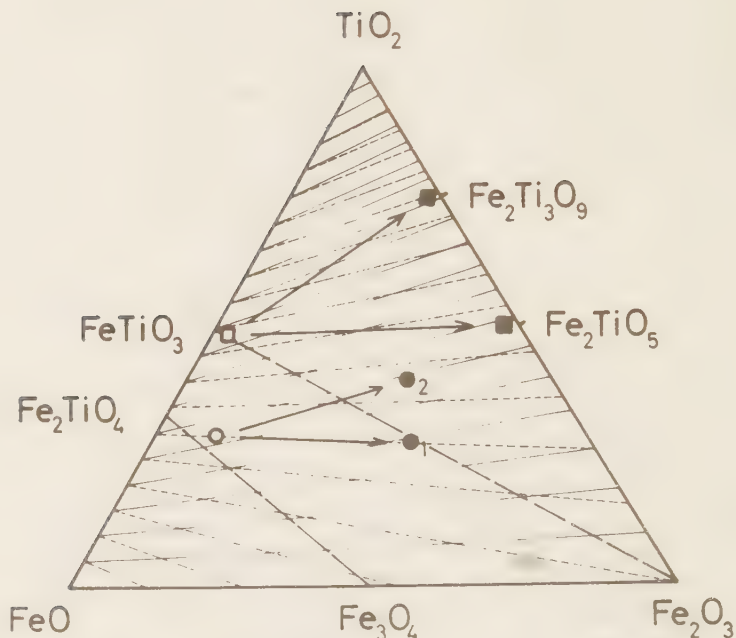


Abb. 67. Darstellung der chem. Zusammensetzung der Erzkomponenten der Probe B 28-541. ○ und □ zeigen die Zusammensetzung der natürlichen Probe, ●₁, ●₂ und ■ die Zusammensetzung der 14 h bei 700 °C in Luft geglühten Probe. Die ferrimagnetischen Phasen sind ○ und ●₁. Die Oxydationslinien sind ausgezogen, die Auswanderungslinien gestrichelt eingetragen.

aus einem Kolloid nach der Methode von Soffel (siehe S. 5) führt hier wegen der Feinheit der Strukturen zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Die Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung durch thermische Behandlung (Abb. 70) zeigt, daß bei Proben, die länger als 14 h bei 700 °C in Luft erhitzt worden sind, die spez. Sättigungsmagnetisierung mehr und mehr abnimmt. Gleichzeitig zeigt die erzmikroskopische Beobachtung (Abb. 44) bei diesen Proben, daß die ursprüngliche Grundmasse (Phase ●₁) mehr und mehr von einem ziemlich hell erscheinenden Mineral verdrängt wird (Phase ●₂).

Das bedeutet, daß die Phase ●₁ der Träger der ferrimagnetischen Eigenschaften ist. Da die ursprüngliche ferrimagnetische Mineralkomponente und die daraus entstandene Phase ●₁ auf der gleichen Auswanderungslinie liegen, ist anzunehmen, daß Titanomaghemit durch Titanauswanderung aus Titanomagnetit entsteht.

8.) Die Probe L 24 (thermisch nicht behandeltes Material).

Die beiden Bestandteile der Erzkomponente der thermisch nicht behandelten Probe L 24 sind in Abb. 66 mit ■₁ und ■₂ eingetragen. Der Vergleich mit der Erzmikroskopie zeigt, daß die Erzkomponente aus einer homogenen Grundmasse besteht, die von einem helleren Mineral durchzogen wird. Die Grundmasse entspricht der Komponente ■₁ und das hellere Mineral der Komponente ■₂.

Bedeckt man die Oberfläche des Erzkornes mit einem Kolloid von Magnetit, so lagern sich die Magnetitteilchen auf der ferrimagnetischen Komponente ab. Eine derartige Ablagerung findet nur auf der Grundmasse statt, nicht aber auf dem helleren Mineral.

Der Vergleich der beiden Erzkomponenten der Probe L 24 (■₁ und ■₂) mit den beiden Phasen ●₁ und ●₂ der thermisch vorbehandelten Probe B 28-541, legt den Schluß nahe, daß die beiden Komponenten ■₁ und ■₂ der Probe L 24 aus einer ursprünglich homogenen Phase entstanden sind (in Abb. 66 mit □ bezeichnet). Die ferrimagnetische Komponente ■₁ läßt sich damit interpretieren als ein Material, das aus dem hypothetischen Ausgangsmaterial □ durch Titanauswanderung entstanden ist.

Es ist interessant, die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse mit Messungen von AKIMOTO, KATSURA und YOSHIDA (1957) zu vergleichen.

c.) Die Messungen von AKIMOTO, KATSURA und YOSHIDA (1957).

Akimoto und Mitarbeiter gingen bei ihren Versuchen von den künstlichen Verbindungen der Titanomagnetitreihe aus. Sie stellten sich die einzelnen Glieder her, indem sie feingepulvertes Fe_2O_3 , TiO_2 und elektrolytisches Eisen in der gewünschten Zusammensetzung in einem evakuierten Keramikrohr ($p = 10^{-3}$ Torr) 6 Stunden lang auf 1150°C glühten. Anschließend konnten sie durch Röntgenbeugung feststellen, daß sich die Proben in eine homogene Phase mit Spinellstruktur umgewandelt hatten.

Diese Proben benutzten sie als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Glieder zwischen den Mischreihen Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 und FeTiO_3 - Fe_2O_3 (Titanomagnemite). Dazu wurde das Material zwei Stunden auf 400 bis 500°C an Luft erhitzt. Anschließend wurde wieder mit Hilfe der Röntgenbeugung festgestellt, daß die Proben zum größten Teil Spinellstruktur besitzen, mit kleineren Anteilen von Phasen mit rhomboedrischer Struktur (Glieder der Ilmenit-Hämatit-Reihe).

Die Proben wurden chemisch analysiert. Außerdem wurde die Gitterkonstante (der Spinellphase), der Curiepunkt und die spezifische Sättigungsmagnetisierung gemessen (Abb.68). Die chemische Analyse ergab, daß die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sich entlang der Oxydationslinien verändert hat. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da außer der Sauerstoffzufuhr am Pauschalchemismus nichts geändert worden war. Irgendwelche Inhomogenitäten innerhalb der untersuchten Proben bleiben jedoch bei dieser Analysenmethode unberücksichtigt.

Bei der Deutung ihrer Ergebnisse gingen Akimoto und Mitarbeiter von dem Oxydationsverhalten reinen Magnetits aus. Untersuchungen von HÄGG (1935), BASTA (1959) und FRÖLICH und STELLER (1963) zeigen, daß Magnetit bei Oxydation zunächst in Magnemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) übergeht, wobei die Spinellstruktur erhalten bleibt, das Gitter jedoch Leerstellen auf den Oktaederstellen aufweist. Weitere Erhitzung auf Temperaturen über 400°C führt dann zur stabilen rhomboedrischen Form des Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

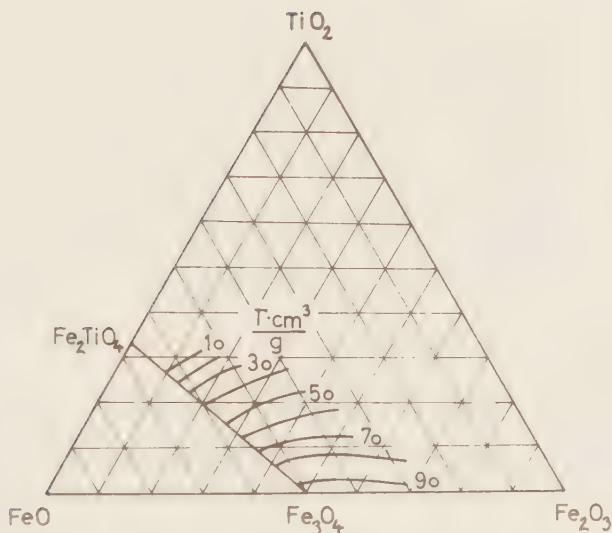


Abb. 68. Linien gleicher spez. Sättigungsmagnetisierung. Gemessen bei Zimmertemperatur. (Nach AKIMOTO, KATSURA und YOSHIDA (1957)).

In Analogie zu diesen Ergebnissen und auf Grund ihrer chem. Analysen nehmen Akimoto und Mitarbeiter an, daß die Entstehung der Titanomaghemitite aus den Titanomagnetiten ein reiner Oxydationsprozeß ist. Sie lassen bei dieser Deutung die Möglichkeit unberücksichtigt, daß ihre Proben durch die thermische Behandlung inhomogen geworden sind (obwohl die Untersuchung mit Hilfe der Röntgenoeugung gezeigt hat, daß in manchen Proben Anteile von Phasen mit rhomboedrischer Struktur vorhanden sind). Sind die Proben inhomogen, so kann die chem. Pauschalanalyse über die Zusammensetzung des Trägers des Ferrimagnetismus (Titanomaghemit) nichts mehr aussagen.

Die Überlegungen von Akimoto und Mitarbeiter stehen also im Widerspruch mit den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen (erzmikroskopische Beobachtung und Untersuchung

mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator); Akimoto und Mitarbeiter nehmen an, daß Titanomagnemite durch Oxydation aus Titanomagnetit entstehen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen zeigen, daß es sich bei der Umwandlung der Titanomagnetite um einen komplizierteren Vorgang handelt: Die ursprünglich homogenen ferrimagnetischen Titanomagnemite zerfallen in ein ferrimagnetisches Mineral (Titanomagnemit) und in ein nicht ferrimagnetisches Mineral (in Abb. 23, 44, 61 als helle Komponente erscheinend). Während bei der Entstehung des nicht ferrimagnetischen Mineral Oxydationsprozesse ausschlaggebend sein dürften, entsteht der Titanomagnemit durch Titanauswanderung aus dem Titanomagnetit.

2. Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung durch thermische Behandlung.

a.) Veränderung der spezifischen Sättigungsmagnetisierung bei den Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24.

Die Abb. 69, 70, 71 stellen die Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung mit der therm. Vorbehandlung bei den Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 dar. Die Punkte geben die spez. Sättigungsmagnetisierung der Proben nach Glühen bei 700°C in Luft an, die Kreise die spez. Sättigungsmagnetisierung nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Die Probe Rauher Kulm unterscheidet sich deutlich von den Proben B 28-541 und L 24: Bei B 28-541 und L 24 zeigt der Kurvenverlauf zwei Maxima, bei der Probe Rauher Kulm nur ein Maximum. Die in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr geglühten Proben zeigen sich im Gegensatz zu den an Luft geglühten Proben nur wenig gegenüber dem Ausgangszustand verändert.

Allen drei Proben gemeinsam ist der Abfall der spez. Sättigungsmagnetisierung nach langem Glühen an Luft. Vergleicht man die erzmikroskopische Beobachtung mit dieser Messung, so findet man, daß die ferrimagnetische Mineral Komponente mehr

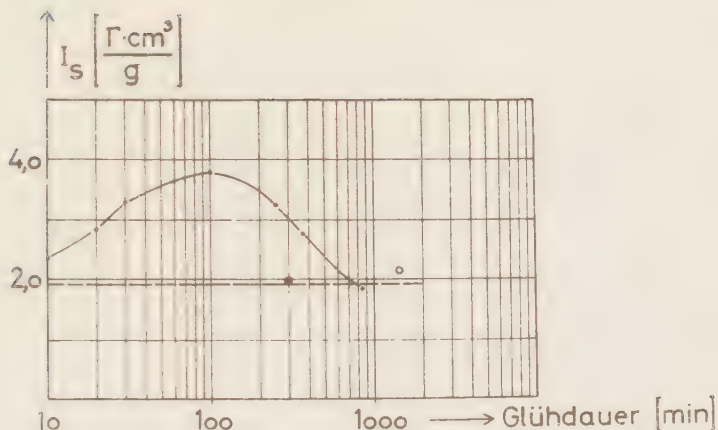


Abb. 69. Spez. Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe Rauher Kulm. Die Punkte geben den Zustand der Probe nach Glühen bei 700°C in Luft an, die Kreise nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1\cdot 10^{-5}$ Torr. Die gestrichelte Gerade zeigt den Zustand der natürlichen Probe.

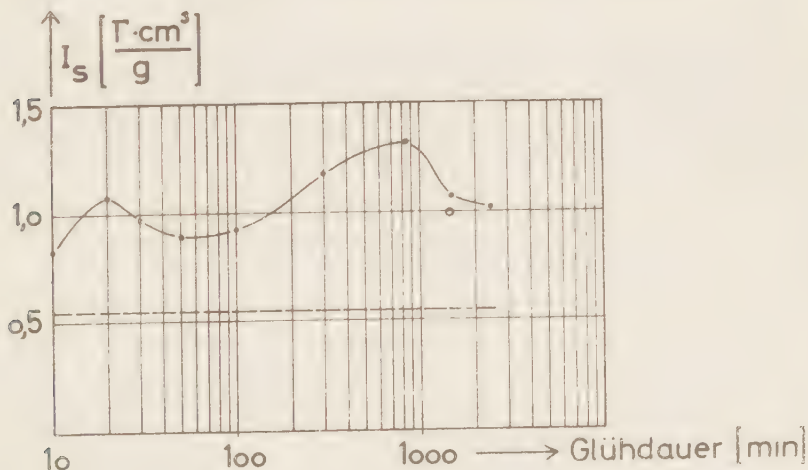


Abb. 70. Spezifische Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe B 28-541. Die Punkte geben den Zustand der Probe nach Glühen bei 700°C in Luft an, die Kreise nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1\cdot 10^{-5}$ Torr. Die gestrichelte Gerade zeigt den Zustand der natürlichen Probe.

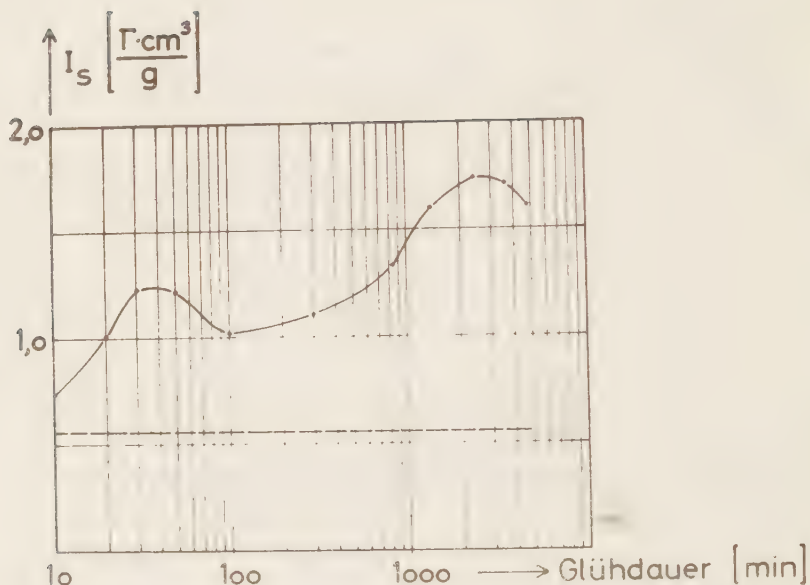


Abb. 71. Spezifische Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe L 24. Die Punkte geben den Zustand der Probe nach Glühen bei 700 °C in Luft an, die Kreise nach Glühen bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die gestrichelte Gerade zeigt den Zustand der natürlichen Probe.

und mehr von einem in den Abb. 23, 44, 61 hell erscheinenden Mineral verdrängt wird, (die chem. Zusammensetzung dieses Minerals ist dem ternären Diagramm der Abb. 67 mit $\bullet_2$ gekennzeichnet).

Der Abfall der spez. Sättigungsmagnetisierung nach langem Glühen an Luft läßt sich also dadurch erklären, daß der Titanomagnemit (instabil durch Leerstellen) in eine stabile nicht ferrimagnetische Phase übergeht.

Der Kurvenverlauf der Abb. 69, 70, 71 bei kürzeren Glühauern läßt sich damit nicht interpretieren. Im folgenden wird deshalb versucht, die Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnemite an Hand verschiedener Strukturmodelle zu berechnen

und anschließend mit den Meßergebnissen zu vergleichen.

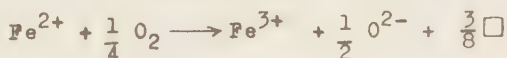
b.) Berechnung der spontanen Magnetisierung mit Hilfe von Strukturmodellen.

Bei den Strukturmodellen für Titanomagnetite und Titanomagemite geht man davon aus, daß die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden. Die Kationen werden in die dadurch entstehenden Oktaeder- bzw. Tetraederlücken eingebaut.

Die resultierende spontane Magnetisierung der Titanomagemite läßt sich mit Hilfe derartiger Strukturformeln ausrechnen, wenn man annimmt, daß nur die magnetischen Spinmomente der Fe-Ionen zur spontanen Magnetisierung beitragen und berücksichtigt, daß die Spinmomente der Fe-Ionen auf den Tetraederplätzen antiparallel ausgerichtet sind zu den Spinmomenten der Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen. (Das magnetische Spinmoment von Fe^{2+} beträgt $4\mu_B$, von Fe^{3+} $5\mu_B$).

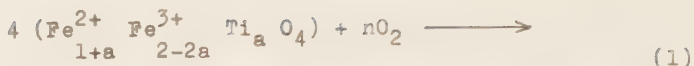
.) Berechnung der spontanen Magnetisierung mit Hilfe der Formel von VERHOOGEN (1962).

Eine Summenformel für Titanomagemite wurde von Verhoogen aufgestellt. Verhoogen ging dabei von der Vorstellung von Akimoto und Mitarbeiter aus, daß die Entstehung der Titanomagemite aus Titanomagnetiten ein reiner Oxydationsvorgang ist. In Analogie zur Oxydation von reinem Magnetit zu Maghemit:



($\square$ bedeutet eine Leerstelle)

findet er:



$$\left(4 + \frac{n}{2} \right) \left\{ \text{Fe}_{\frac{4(1+a-n)}{4+n/2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{8(1-a+n/2)}{4+n/2}}^{3+} \text{Ti}_{\frac{4a}{4+n/2}} \square_{\frac{3n/2}{4+n/2}} \right\} \text{O}_4^{2-}$$

wobei $0 \leq n \leq 1+a$ und $0 \leq a \leq 1$.

n ist der Oxydationsgrad. Verändert man in der Formel (1) den Oxydationsgrad n , so entspricht dies im ternären Diagramm, $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (Abb. 65) einer Verschiebung auf einer Oxydationslinie.

Verhoogen nimmt eine Kationenverteilung an, bei der die Magnetisierung des Oktaedergitters möglichst klein ist, d.h., alle Ti-Ionen und Leerstellen befinden sich auf Oktaederplätzen (in Übereinstimmung mit CHEVALLIER, BOLFA, MATHIEU (1955)) und alle Fe^{3+} , soweit möglich, auf Tetraederplätzen.

Die Abb. 72 zeigt die Abhängigkeit des resultierenden magn. Moments pro Molekül von Oxydationsgrad (berechnet mit Hilfe der Formel von Verhoogen) für zwei spezielle Oxydationslinien; es sind dies die Oxydationslinien, auf denen die ferrimagnetischen Komponenten der innerlich nicht behandelten Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 liegen (entsprechend den Abb. 66 und 67). Die ferrimagnetischen Komponenten der Proben B 28-541 und L 24 liegen auf der gleichen Oxydationslinie.

Mit der Annahme von Akimoto und Verhoogen, daß die Entstehung der Titanomagnetite aus den Titanomagnetiten bei Glühen an Luft ein reiner Oxydationsvorgang ist, d.h., daß mit der Glühdauer der Oxydationsgrad der Titanomagnetite anwächst, kann man die berechneten Kurven der Abb. 72 mit den gemessenen Kurven der Abb. 69, 70, 71 vergleichen (ausgenommen der abschließende Abfall der spez. Sättigungsmagnetisierung bei langer Glühdauer, da dafür der auf Seite 78 beschriebene Mechanismus - Umwandlung des instabilen ferri-

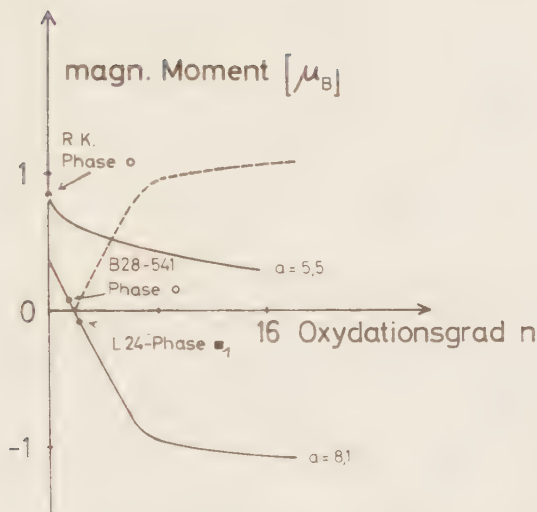


Abb. 72. Resultierendes magnetisches Moment pro Molekül in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad für verschiedene Titanomaghemite, berechnet nach der Formel von Verhoogen. Ausgangspunkte sind Glieder der Titanomagnetitreihe mit einem Tiantengehalt $\alpha = 5,5$ und $\alpha = 8,1$. Diese Glieder wurden so ausgewählt, daß sie auf der gleichen Oxydationslinie wie die magnetischen Phasen der untersuchten Proben liegen. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlaufe des magnetischen Moments an, wie er mit der Pendelwaage gemessen würde.

magnetischen Titanomaghemits in eine nicht ferrimagnetische Phase - verantwortlich ist):

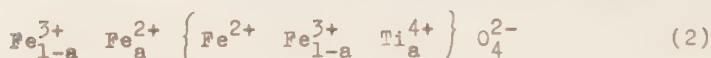
Es läßt sich keine Übereinstimmung feststellen. D.h., die Formel von Verhoogen ist für die untersuchten Titanomaghemite nicht zutreffend.

β.) Berechnung der spontanen Magnetisierung der Titanomaghemite mit Hilfe zweier neuer Strukturformeln.

Bei den folgenden Überlegungen wird von den Ergebnissen der Messungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator ausgegangen. D.h., es werden zwei Strukturformeln für Titanomaghemite abgeleitet, die berücksichtigen, daß Titanomaghemit

durch Titan- Auswanderung aus Titanomagnetit entsteht. Für die Ableitung dieser Formeln ist es notwendig, zuerst verschiedene Strukturmodelle für Titanomagnetite zu betrachten.

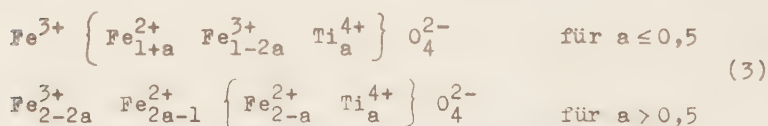
Für die Glieder der Titanomagnetitreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ wird von AKIMOTO, KATSURA und YOSHIDA (1957) als Strukturformel angegeben:



wobei $0 \leq a \leq 1$.

Die in der Klammer geschriebenen Kationen nehmen Oktaederplätze, die übrigen Kationen Tetraederplätze ein.

Eine etwas andere Strukturformel wurde von CHEVALLIER, BOLFA und MATHIEU (1955) gegeben:



wobei $0 \leq a \leq 1$.

Die Kationen in den Klammern nehmen wieder Oktaederplätze, die übrigen Kationen Tetraederplätze ein.

In beiden Strukturformeln befinden sich die Titanionen auf Oktaederplätzen. Diese Kationenverteilung läßt sich verstehen, wenn man die unterschiedliche Bindungsart auf Oktaeder- und Tetraederplätzen berücksichtigt. FROLICH und STILLER (1963) konnten zeigen, daß das Spinellgitter des Magnetits kovalente Bindungen für die Tetraederplätze und elektrovalente Bindungen für die Oktaederplätze hat. (Diese Verhältnisse treffen auch bei den Titanomagnetiten zu.) Das bedeutet, daß die Ionen auf den Tetraederplätzen stärker gebunden sind, als die Ionen auf den Oktaederplätzen. Ein Ionenaustausch wird deshalb vorzüglich auf den Oktaederplätzen stattfinden können.

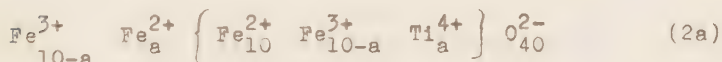
Abweichend von Akimoto und Mitarbeiter berücksichtigen Chevallier und Mitarbeiter bei der Strukturformel (3) den unterschiedlichen Ionenradius von Fe^{2+} und Fe^{3+} und nehmen

deshalb an, daß sich die Fe^{3+} bevorzugt auf den Tetraederplätzen befinden.

Im Unterschied zu den Formeln (2) und (3) gibt GORTER (1957) eine Strukturformel an, bei der Titanionen auch auf Tetraederplätzen sitzen. Nach einer Arbeit von SCHULTZ (1964) ist jedoch der Anteil der Titanionen auf den Tetraederplätzen sehr gering. Bei den nachfolgenden Untersuchungen werden deshalb nur die Strukturformeln (2) und (3) verwendet.

Wir benutzen jetzt das Ergebnis der Messungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator, daß die Titanomaghemit durch Titan-Auswanderung aus Titanomagnetiten entstehen. Damit kommt man zu Strukturformeln für Titanomaghemit, wenn man in den Formeln (2) und (3) die Titanionen teilweise durch Leerstellen ersetzt. Dabei ist jedoch der Ladungshaushalt zu beachten.

Wir gehen zuerst von einer etwas modifizierten Form der Formel (2) aus:



$$0 \leq a \leq 10.$$

Die Anzahl der Metallionen wurde auf 40 Sauerstoffatome bezogen, da dies für spätere Rechnungen bequemer ist.

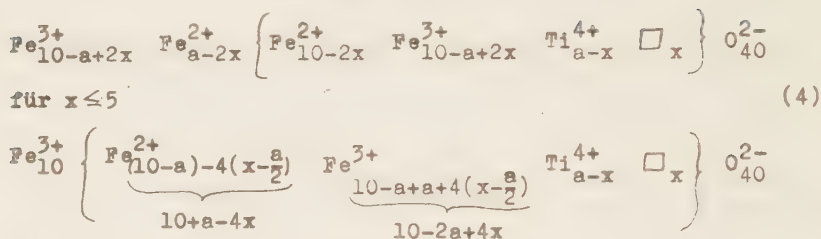
Bezeichnet man mit x die Anzahl der Titanionen, die aus dem Spinellgitter hindusdiffundieren (x ist der Auswanderungsgrad), so verlangt der Ladungshaushalt die Beziehung:

$$4x \leq 10 + a.$$

Außerdem muß erfüllt sein: $x \leq a$.

Wir ersetzen nun in der Formel (2a) die Titanionen teilweise durch Leerstellen und berücksichtigen, daß dabei zum Ausgleich des Ladungshaushaltes eine Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verbunden sein muß.

Damit kommt man zu Strukturformel:

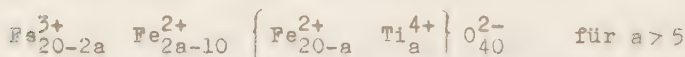
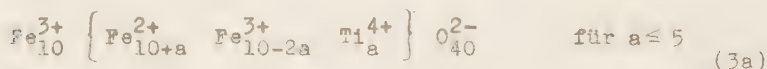


für $x > 5$; $0 \leq a \leq 10$

Die Kationen in den Klammern nehmen Oktaederplätze ein, die übrigen Kationen Tetraederplätze.

Bei der Formel (4) ist ebenso wie bei der Formel (2) nicht berücksichtigt, daß der unterschiedliche Ionenradius der Fe^{2+} und Fe^{3+} die Verteilung auf Tetraederplätze bzw. Oktaederplätze beeinflussen könnte. (Ionenradius nach Goldschmidt: $\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ AE}$, $\text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ AE}$).

Wir gehen nun von einer etwas modifizierten Form der Formel (3) aus.



wobei $0 \leq a \leq 10$.

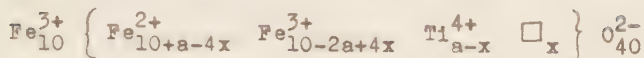
Die Anzahl der Metallionen wurde wieder auf 40 Sauerstoffatome bezogen. Wir bezeichnen mit x wieder die Anzahl der Titanionen, die aus dem Spinellgitter hinausdiffundieren. Dabei verlangt der Ladungshaushalt die Beziehung:

$$4x \leq 10 + a.$$

Außerdem muß gelten: $x \leq a$.

Wir ersetzen die Titanionen wieder teilweise durch Leerstellen und berücksichtigen, daß dabei zum Ausgleich des Ladungshaushaltes eine Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verbunden sein muß.

Damit kommt man zu der Strukturformel:

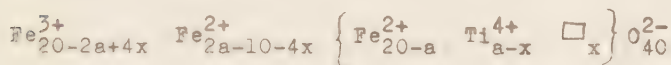


für $a \leq 5$

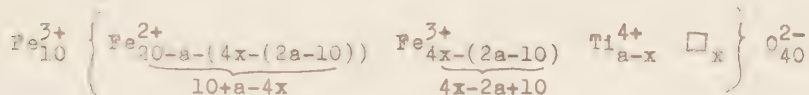
für $a > 5$ muß man zwei Fälle unterscheiden:

a.) $4x \leq 2a - 10$

(5)



b.) $4x > 2a - 10$



Die Kationen in den Klammern nehmen wieder Oktaederplätze ein, die übrigen Kationen Tetraederplätze. Bei dieser Strukturformel wurde ebenso wie bei der Formel (3) angenommen, daß sich die Fe^{3+} , soweit möglich, auf Tetraederplätzen befinden. (Da die Tetraederlücken kleiner sind als die Oktaederlücken, wird man erwarten, daß die Fe^{3+} die Tetraederplätze bevorzugen).

Verändert man in den Formeln (4) und (5) den Auswanderungsgrad x , so entspricht dies im ternären Diagramm $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (Abb. 6b) einer Verschiebung auf einer Auswanderungslinie. Die Abb. 73a und b zeigen die Abhängigkeit des resultierenden magnetischen Moments pro Molekül vom Auswanderungsgrad (berechnet mit Hilfe der Formeln (4) und (5)) für drei spezielle Auswanderungslinien: Es sind dies die Auswanderungslinien, auf denen die ferrimagnetischen Komponenten der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 liegen (entsprechend den Abb. 30 und 31).

Die auf Seite 72 beschriebenen Messungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator zeigen, daß bei Glühen von Titanomagnetit in Luft Titanauswanderung eintritt und dadurch Ti-

tanomaghemit entsteht. D.h., mit der Glühdauer wächst der Auswanderungsgrad der Titanomagnemite. Man kann deshalb die mit Hilfe der Formeln (4) und (5) berechneten Kurven (Abb. 73a und b) mit den gemessenen Kurven der Abb. 69, 70, 71 vergleichen (ausgenommen der abschließende Abfall der spez. Sättigungsmagnetisierung bei langer Glühdauer, da dafür der auf S. 76 beschriebene Mechanismus - Umwandlung des instabilen ferrimagnetischen Titanomagnemit in eine nicht ferrimagnetische Phase - verantwortlich ist).

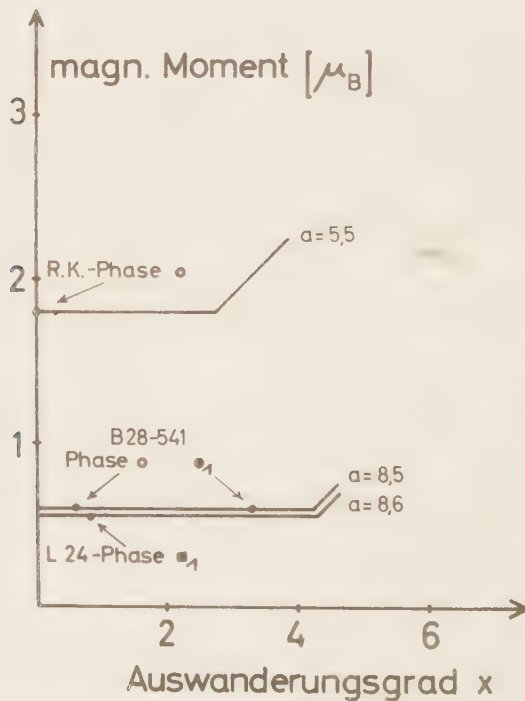


Abb. 73a. Resultierendes magnetisches Moment pro Molekül in Abhängigkeit vom Auswanderungsgrad für verschiedene Titanomagnemite, berechnet nach Formel (4). Ausgangspunkte sind Titanomagnetite mit einem Titangehalt $a = 5,5$; $a = 8,5$; $a = 8,6$. Diese Titanomagnetite liegen auf der gleichen Auswanderungslinie wie die magnetischen Phasen der untersuchten Proben.

Die mit Hilfe der Formel (4) berechneten Kurven zeigen keine Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven. Im Gegensatz dazu stimmen die mit Hilfe der Formel (5) berechneten Kurven gut mit der gemessenen Veränderung der spez. Sättigungsmagnetisierung überein.

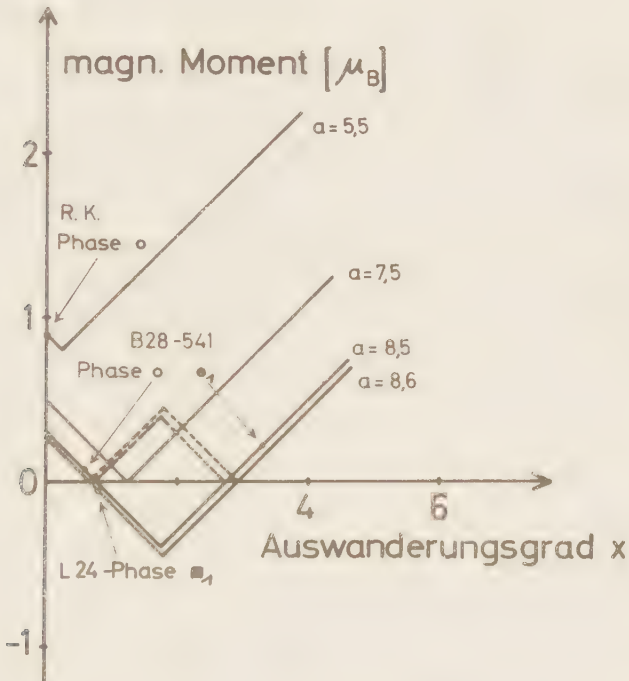


Abb. 73b. Resultierendes magnetisches Moment pro Molekül in Abhängigkeit vom Auswanderungsgrad, berechnet nach Formel (5). Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf des magnetischen Moments an, wie er mit der magnetischen Pendelwaage gemessen würde.

Die Formel (5) zeigt außerdem, daß mit einer Titanauswanderung immer eine Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verbunden ist.

Damit ist eine Erklärung für die bei allen drei Proben beobachtete Erscheinung gegeben, daß der Luftsaauerstoff die Geschwindigkeit der Veränderung der Sättigungsmagnetisierung steuert.

Die beobachteten Veränderungen der spez. Sättigungsmagnetisierung aller drei Basaltproben lassen sich also interpretieren mit Hilfe einer Strukturformel, die auf der Vorstellung beruht, daß Titanomagnetite durch Titanauswanderung aus Titanomagnetiten hervorgehen (bei gleichzeitiger Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}).

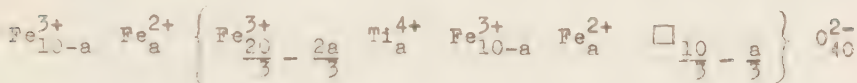
Eine quantitative Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da in den verschiedenen Erzkörnern (und auch innerhalb eines einzelnen Erzkornes) die Titan- Auswanderung nicht vollständig gleichmäßig verlaufen wird und da die spez. Sättigungsmagnetisierung der verschiedenen Proben bei Zimmertemperatur und nicht bei 0°K gemessen wurde.

Die Strukturformel (5) zeigt eine bemerkenswerte Eigenschaft: Sie teilt die Titanomagnetite in zwei Klassen. Die Glieder der Titanomagnetitreihe mit einem Titananteil $a > 7,5$ kehren während des Auswanderungsvorgangs die Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung zweimal um (siehe Abb. 73b). Die Glieder mit einem Titananteil $a < 7,5$ können bei Titanauswanderung die Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung nicht umkehren. Auf die erste dieser Eigenschaften wird im letzten Kapitel dieser Arbeit näher eingegangen.

8.) Vergleich der Strukturformeln (4) und (5) mit einer Strukturformel von ENKE (1962).

Für die Glieder der Mischreihe $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ wurde von Enke eine Strukturformel angegeben. Enke hatte mit Hilfe systematischer magnetothermischer Untersuchungen an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit dosierten Fremdanteilen die Resistenz dieser Mischkristalle gegenüber Oxydation untersucht. Hierbei wurden als Fremdanteile Li, Mg, Al und Ti genommen und damit lückenlose Reihen nichtstöchiometrischer Li-, Mg-, Al-, Ti-Ferrite hergestellt.

Enke nimmt für den Einbau von Ti^{4+} in das γ - Fe_2O_3 Gitter folgende Strukturformel an:



$$0 \leq a \leq 10.$$

Die Kationen in den Klammern nehmen Oktaederplätze ein, die übrigen Kationen Tetraederplätze.

Man kann nun die Glieder der Strukturformeln (4) und (5), die auf der Verbindungslinie $Fe_2TiO_4 - Fe_2O_3$ liegen, mit den entsprechenden Gliedern der Formel von Enke vergleichen. Dazu muß man den Auswanderungsgrad x in den Formeln (4) und (5) jeweils so wählen, daß die damit verbundene chemische Zusammensetzung im ternären Diagramm $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ auf dem Schnittpunkt der entsprechenden Auswanderungslinie mit der Verbindungslinie $Fe_2TiO_4-Fe_2O_3$ liegt.

Bei einem derartigen Vergleich sieht man, daß die Strukturformel von Enke und die Formeln (4) und (5) die gleiche Anzahl von Leerstellen angeben. Bezüglich der Verteilung der Fe^{3+} auf Tetraeder- bzw. Oktaederplätze steht die Formel von Enke zwischen den Formeln (4) und (5).

3. Die Veränderung der Curietemperatur durch thermische Behandlung.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des HF-Widerstandes zeigen, daß ein ursprünglich homogener Titanomagnetit (Probe Rauner Kulm, Abb. 13) nach einer kurzzeitigen (kürzer als 30 min) Erhitzung auf $700^\circ C$ in Luft in einen Zustand mit verschiedenen ferrimagnetischen Phasen übergeht. Die Proben E 28-541 und L 24 befinden sich ohne thermische Behandlung (d.h. in situ) bereits in einem derartigen Zustand.

Nach weiterer Erhitzung auf $700^\circ C$ in Luft tritt eine Phase mit nur einem deutlich ausgeprägten Curiepunkt auf.

Bei der Probe Rauher Kalm ist die Curietemperatur dieser Phase 500°C , bei der Probe B 28-541 ist die Curietemperatur 510°C und bei der Probe L 24 525°C . Die übrigen Phasen treten gegenüber dieser Komponente völlig in den Hintergrund.

Es ist auffallend, daß der Auswanderungszustand der ferrimagnetischen Titanomaghemite durch eine scharf definierte Phase begrenzt wird. Dies widerspricht der Auffassung, daß das ferrimagnetische Spinellgitter wegen der wachsenden Leerstellendichte allmählich zusammenbricht, wobei die Titanauswanderung unterschiedlich weit fortgeschritten sein kann.

Eine Interpretation dieser Beobachtung ist möglich, wenn man annimmt, daß diese scharf definierte Phase der äußerste Auswanderungszustand ist, den der Ladungshaushalt des Kristallgitters noch zuläßt. Der Ladungshaushalt läßt eine Titanauswanderung der Titanomagnetite zu, die im ternären Diagramm $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ durch die Verbindungsgeraden $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ begrenzt wird. Das würde bedeuten, daß eine weit größere Anzahl von Titanomaghemiten existieren kann, als ursprünglich angenommen wurde (vergl. Abb. 1 und Abb. 84).

4. Veränderung der Koerzitivkraft.

Die Abb. 74, 75, 76 geben die Veränderung der Koerzitivkraft durch thermische Behandlung an. Die Punkte stellen die Koerzitivkraft der Proben nach Glühen bei 700°C in Luft dar, die Kreise die Koerzitivkraft nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Im Folgenden wird versucht, den Kurvenverlauf mit Hilfe von drei Mechanismen zu interpretieren:
Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Größe der ferromagnetischen Partikel,
der Einfluß innerer Spannungen auf die Koerzitivkraft,

die Veränderung der Koerzitivkraft auf Grund von Fremdkörpereinschlüssen.

a.) Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Größe der ferromagnetischen Partikel.

Die Koerzitivkraft ferromagnetischer Partikel hängt von deren Dimensionen ab. Die Koerzitivkraft erreicht ein Maximum, wenn die Partikel so klein sind, daß sie nur aus einem einzigen Weißschen Bezirk bestehen. Wird der Teilchendurchmesser jedoch kleiner als etwa 200 AE, so läßt sich ein steiler Abfall der Koerzitivkraft beobachten. NÉEL (1949) erklärt diesen Abfall durch den Einfluß der thermischen Energie (Superparamagnetismus). Wächst die Partikelgröße über die kritische Größe eines Einbereichs, so fällt die Koerzitivkraft und strebt gegen den Wert, den das Material in massivem Zustand bei unbegrenzten Dimensionen besitzt.

Nach Untersuchungen von ADLER (1955) ändert sich die Lage und Breite des Maximums mit den Materialeigenschaften: Mit steigender Kristallanisotropiekonstante K wird das Maximum breiter und mit wachsendem K/J_s verschiebt es sich gegen höhere Korngrößen (J_s ist die spontane Magnetisierung).

Messungen von Adler an Eisenpulver ergeben, daß der Steilabfall der Koerzitivkraft bei einem Partikeldurchmesser von 200 AE liegt. Da das Verhältnis K/J_s bei Eisen und Magnetit ziemlich genau übereinstimmt, dürfte der Steilabfall der Koerzitivkraft von Magnetitteilchen ebenso bei einem Teilchendurchmesser von 200 AE liegen.

Abb. 77 zeigt die Änderung der Koerzitivkraft mit der Partikelgröße, wie sie von GOTTSCHALK (1935) an Magnetit gemessen wurde.

Die erzmikroskopischen Untersuchungen an den Basaltproben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 zeigen, daß die ursprünglichen ferrimagnetischen Komponenten durch die thermische Behandlung mehr und mehr von nicht ferrimagnetischen Mineralien durchzogen werden. D.h., der Durchmesser der ferrimagnetischen Teilchen nimmt ab.

Damit ließe sich wenigstens qualitativ der Anstieg der Koerzitivkraft mit der Glühdauer erklären. Der anschließende Abfall läßt sich jedoch auf diese Art nicht interpretieren: Der Abfall der Koerzitivkraft wird bei einem Zustand beobachtet, in dem die ferrimagnetische Komponente eine Teilchengröße aufweist, die wesentlich größer als 200 ÅE ist (siehe Abb. 41, 58).

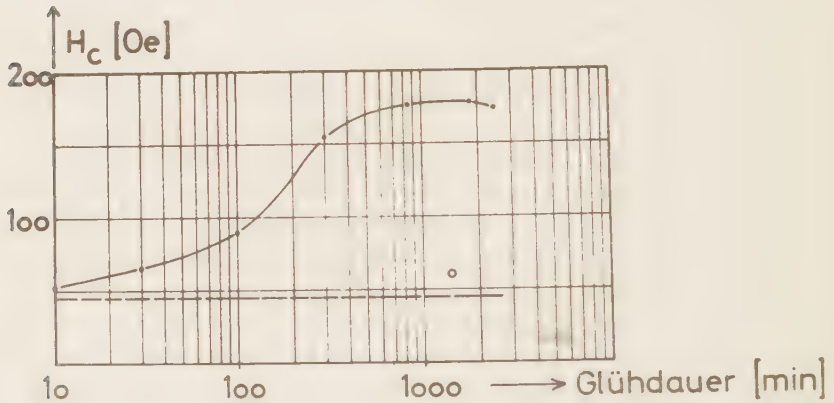


Abb. 74. Koerzitivkraft in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe Rauher Kulm. Die Punkte stellen den Zustand der Probe nach Glühen bei 700 °C in Luft dar, der Kreis nach Glühen in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C. Die gestrichelte Gerade gibt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe an.

B.) Der Einfluß innerer Spannungen auf die Koerzitivkraft.

NEEL (1946) gibt für ein ferromagnetisches Material in dem der Volumenanteil v durch regellos orientierte Eigenspannungen des Betrages σ verspannt ist und für den Fall, daß $\lambda_s \sigma \gg K$, also überwiegende Spannungsenergie, für die Koerzitivkraft den Ausdruck an:

$$H_c = 1,035 v \frac{\lambda_s \sigma}{J_s} \left(1,386 + \frac{1}{2} \log \frac{6,8 J_s^2}{3/2 \lambda_s^2} \right) \quad (a)$$

Dabei ist $\mathcal{L}_s$ die Sättigungsmagnetostriktion, J_s die Sättigungsmagnetisierung und K die Kristallanisotropiekonstante.

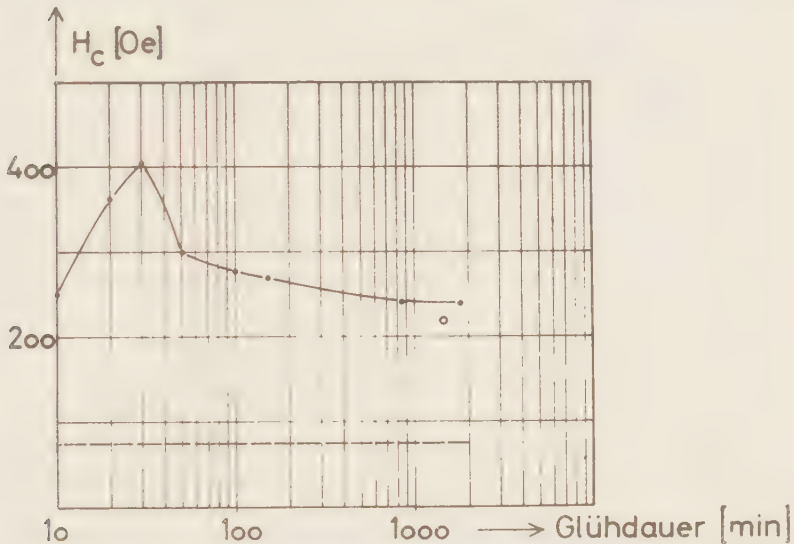


Abb. 75. Koerzitivkraft in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe B 28-541. Die Punkte stellen den Zustand der Probe nach Glühen bei 700 °C in Luft dar, der Kreis nach Glühen in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700 °C. Die gestrichelte Gerade gibt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe an.

Néel ging bei der Berechnung dieser Formel davon aus, daß die Streufeldenergie, die durch örtliche Schwankungen der Magnetisierungsrichtung infolge regellos orientierter Eigenspannungen erzeugt wird, den ausschlaggebenden Beitrag zur Funktion der freien Energie liefert.

Mit Hilfe der Formel (a) erklärt VERHOOGEN (1959) die hohen Koerzitivkräfte ($H_c \approx 500$ Oe), die an verschiedenen natürlichen Basaltproben gemessen worden waren. Er nimmt dabei an, daß Fehlstellen in den Titanomagnetiten als Zentren innerer Spannungen die Träger der hohen Koerzitivkräfte sind.



Abb. 76. Koerzitivkraft in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe L 24. Die Punkte stellen den Zustand der Probe nach Glühen in Luft bei 700°C dar. Die gestrichelte Gerade gibt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe an.

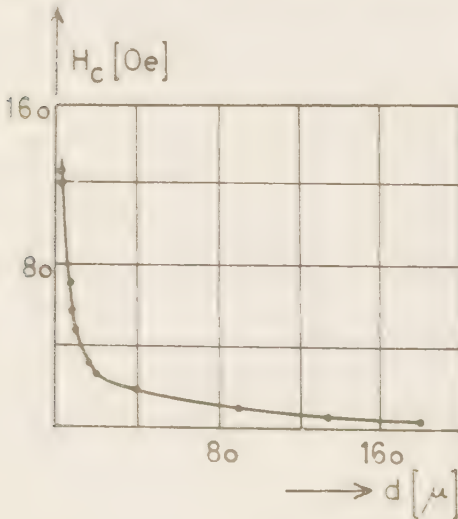


Abb. 77. Koerzitivkraft in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei Magnetit. (Nach GOTTSCHALK (1935)).

Diese Erklärung läßt sich in etwas abgewandelter Form auch zur Interpretation der Veränderung der Koerzitivkraft bei den untersuchten Basaltproben verwenden: Die in Kap. III dargestellten Untersuchungen zeigen, daß bei Titanomagnetiten durch Glühen an Luft Titanauswanderung eintritt. Die dabei entstehenden Leerstellen könnten als Zentren innerer Spannung das Anwachsen der Koerzitivkraft verursachen.

Will man den Abfall der Koerzitivkraft mit dem gleichen Mechanismus erklären, so muß man annehmen, daß sich die Spannungen nach längerem Erhitzen allmählich ausgleichen (obwohl das ferrimagnetische Gitter die Leerstellen beibehält).

c.) Änderung der Koerzitivkraft auf Grund von Fremdkörpereinflüssen.

KOSTER (1929) hatte experimentiell festgestellt, daß fein verteilte Ausscheidungen in ferromagnetischen Probekörpern einen Einfluß auf die Permeabilität und die Koerzitivkraft haben. Er erkannte dabei, daß dieser Einfluß von der Größe, Form und räumlichen Anordnung der Ausscheidungen abhängt.

KERSTEN (1943) stellte als erster quantitative Beziehungen zwischen der Menge und Größe der Einschlüsse, der Anfangspermeabilität und der Koerzitivkraft auf (Fremdkörpertheorie). NEEL (1949) ging von der Vorstellung aus, daß der "Oberflächenspannungseffekt" die dominierende Wechselwirkung zwischen Blochwänden und unmagnetischen Einschlüssen darstellt.

Ausgehend von diesen Rechnungen kamen DIJKSTRA und WERT (1950) für kugelförmige unmagnetische Ausscheidungen mit einem Durchmesser d der sehr viel kleiner ist, als die Dicke δ_w der Blochwand ($d \ll \delta_w$) zu folgender Beziehung für die Koerzitivkraft:

$$H_c \approx 2,8 \frac{J_s \cdot d^{\frac{3}{2}}}{L \cdot J_w} \cdot \alpha^{\frac{1}{2}} \left(\ln \frac{2L}{d_w} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (b)$$

Dabei ist J_s die Sättigungsmagnetisierung des ferromagnetischen Materials, L die Kantenlänge eines als Würfel angenommenen Weißschen Bezirkes und α der Volumenanteil der Fremdkörper. Das bedeutet also, daß zu Beginn des Ausscheidungsprozesses, wenn also $d \ll d_w$, die Koerzitivkraft mit der Größe der Ausscheidungen wächst.

Bei größeren Einschlüssen ist, wie NÉEL (1944) gezeigt hat, der Einfluß der magnetostatischen Energie ausschlaggebend. Ist d groß gegen d_w , so bilden sich dolchförmige Sekundärbezirke zur Vermeidung von magnetostatischer Energie. Mit diesen Sekundärstrukturen tritt die Blochwand in Wechselwirkung. Sie zieht dabei einen "Wandschlauch" hinter sich her, welcher bei einer bestimmten Länge l_p (Abreißlänge) abreißt und zu einem dolchförmigen Gebilde zusammenschrumpft (Zipfelmütze).

Geht man von diesen Vorstellungen aus, so ergibt sich (KNELLER 1962) für die Koerzitivkraft ferromagnetischer Körper mit statistisch verteilten unmagnetischen Ausscheidungen mit Durchmessern $d \gg d_w$:

$$H_c \approx \sqrt{3\pi} \cdot \frac{J_{ws}}{L \cdot J_s} \left(\frac{l_p}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^{\frac{1}{2}} \quad (c)$$

Dabei ist J_s die Sättigungsmagnetisierung des ferromagnetischen Materials, L die Kantenlänge eines als Würfel angenommenen Weißschen Bezirkes, J_{ws} die Wandenergie einer 90°-Wand, l_p die Abreißlänge eines Wandschlauches und α der Volumenanteil der Ausscheidungen.

Für sehr kleine Fremdkörperdurchmesser $d \ll d_w$ nimmt also die Koerzitivkraft nach Gl. (b) mit wachsendem d zu, für größere Fremdkörperdurchmesser $d \gg d_w$, nach Gl. (c) mit wachsendem d dagegen ab. Es ist daher zu erwarten, daß die Koerzitivkraft als Funktion von d in der Umgebung von $d \approx d_w$ ein Maximum durchläuft. Die Koerzitivkraft nimmt aber in

jedem Fall mit dem Volumenanteil $\propto$ der Fremdkörper zu.

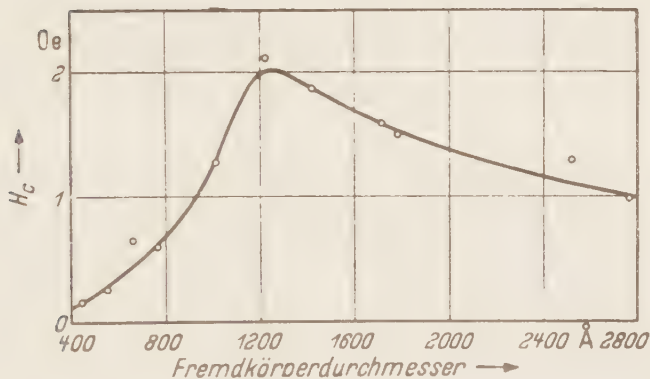


Abb. 78. Verlauf der Koerzitivkraft als Funktion des mittleren Ausscheidungsdurchmessers bei konstantem Volumenanteil der Ausscheidungen in Eisen. Nach DIJKSTRA und WERT (1950).

Abb. 78 zeigt den Verlauf der Koerzitivkraft als Funktion des mittleren Ausscheidungsdurchmessers bei konstantem Volumenanteil der Ausscheidungen in Eisen. (Nach DIJKSTRA und WERT 1950).

Die Änderung der Koerzitivkraft der Basaltproben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 läßt sich mit der Fremdkörpertheorie gut interpretieren: Die Ausscheidungen in den Titanomagnetiten beginnen mit submikroskopischer Größe. Mit der Dauer der Erhitzung nehmen sowohl die geometrischen Dimensionen, als auch die Menge der Ausscheidungen zu. Die Koerzitivkraft nimmt damit gemäß Gl. (b) zu. Nach weiterem Glühen wachsen die Ausscheidungen mehr und mehr an (siehe Abb. 23, 44, 61) und schließen sich zu größeren Komplexen zusammen. Will man den Abfall der Koerzitivkraft mit Hilfe der Formel (c) erklären, so muß man annehmen, daß der Fremdkörperdurchmesser d

in diesem Bereich schneller anwächst, als der Volumenanteil. (Die anfänglich sehr kleinen Ausscheidungen schließen sich zu größeren Gebilden zusammen).

Bei der beobachteten Veränderung der Koerzitivkraft der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 dürften alle drei beschriebenen Mechanismen zusammenwirken. Eine Möglichkeit den dominierenden Mechanismus zu erkennen, bietet die Messung der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft (wie KNELLER 1956 für den Fall von Nickel angedeutet hat).

5. Die Veränderung der thermoremanenten Magnetisierung.

Wird eine ferromagnetische Probe über die Curietemperatur erhitzt und anschließend in einem äußeren (beliebig kleinen) Gleichfeld abgekühlt, so erhält sie eine thermoremanente Magnetisierung (Thermoremanenz TRM). Diese thermoremanente Magnetisierung ist bei kleinen äußeren Richtfeldern (z.B. erdmagnetisches Feld) wesentlich größer als die remanente Magnetisierung, die man erhält, wenn das äußere Feld ohne Temperaturänderung auf die Probe einwirkt.

a.) Die Veränderung der thermoremanenten Magnetisierung der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24.

Die Abb. 79, 80, 81 zeigen die Veränderung der thermoremanenten Magnetisierung der Proben Rauher Kulm, B 28-541 und L 24 durch thermische Behandlung. Die Punkte stellen die Thermoremanenz der Proben nach Glühen bei 700 °C in Luft dar, die Kreise die Thermoremanenz der Proben nach Glühen in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Allen drei Proben gemeinsam ist der anfängliche Anstieg und darauffolgende Abfall der Thermoremanenz bei wachsender Glühdauer. Die im Vakuum geglühten Proben sind im Vergleich zu den an Luft geglühten Proben nur wenig verändert.

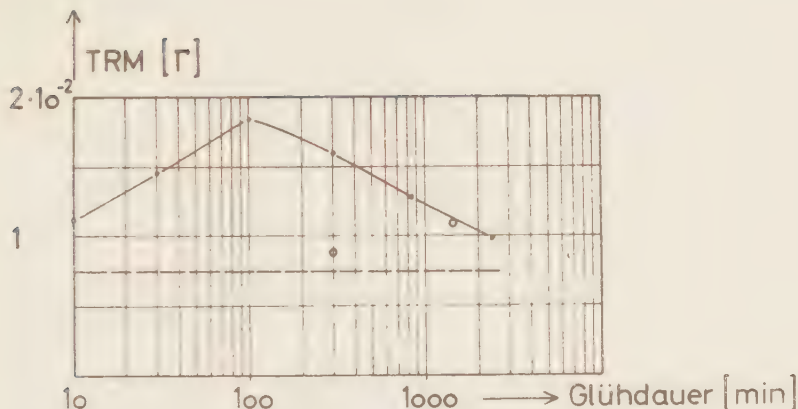


Abb. 79. Thermoremanente Magnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe Rauher Kulm. Die Probe wurde jeweils bei 700°C in Luft geglüht (Punkte). Die Kreise geben den Zustand der Probe nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr an. Die gestrichelte Gerade stellt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe dar.

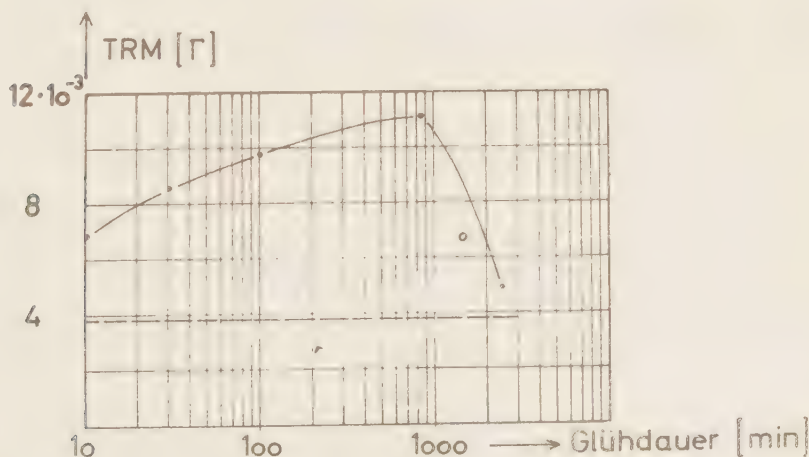


Abb. 80. Thermoremanente Magnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe B 28-541. Die Punkte stellen den Zustand der Probe nach Glühen bei 700°C in Luft dar, der Kreis nach Glühen bei 700°C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die gestrichelte Gerade gibt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe an.

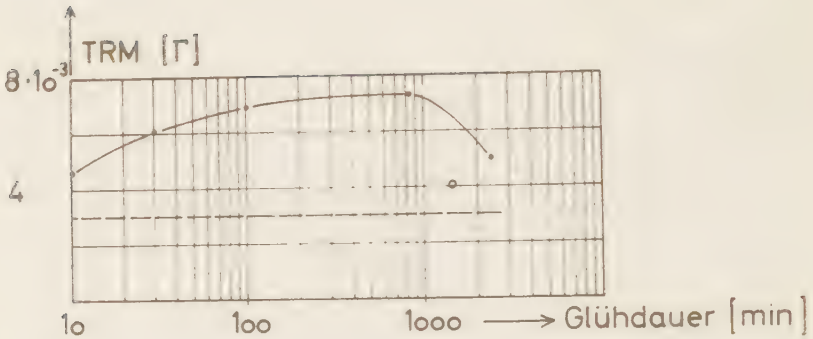


Abb. 81. Thermoremanente Magnetisierung in Abhängigkeit von der Glühdauer bei der Probe L 24. Die Punkte stellen den Zustand der Probe nach Glühen bei 700 °C in Luft dar, der Kreis nach Glühen bei 700 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die gestrichelte Gerade gibt den Zustand der thermisch nicht behandelten Probe an.

Der Abfall der Thermoremanenz nach langer Glühdauer läßt sich wie bei der Sättigungsmagnetisierung wieder dadurch erklären, daß die durch Leerstellen instabile ferrimagnetische Phase (Titanomagnetit) mehr und mehr von einer stabilen nicht ferrimagnetischen Phase (in den Abb. 27, 44.61 als helles Mineral erscheinend) verdrängt wird.

Der übrige Kurvenverlauf (speziell der Anstieg der Thermoremanenz nach kurzem Glühen in Luft) läßt sich damit nicht interpretieren.

b.) Zusammenhang zwischen der Thermoremanenz TRM, der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Koerzitivkraft H_c .

NAGATA (1961) gibt für die thermoremanente Magnetisierung folgende empirische Beziehung an:

$$TRM \sim J_s \cdot H_c$$

In Abb. 82 ist das Verhältnis $\frac{TRM}{J_s}$ gegen die Koerzitiv-

kraft für die untersuchten Proben aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Beziehung bei den untersuchten Proben kaum erfüllt ist.

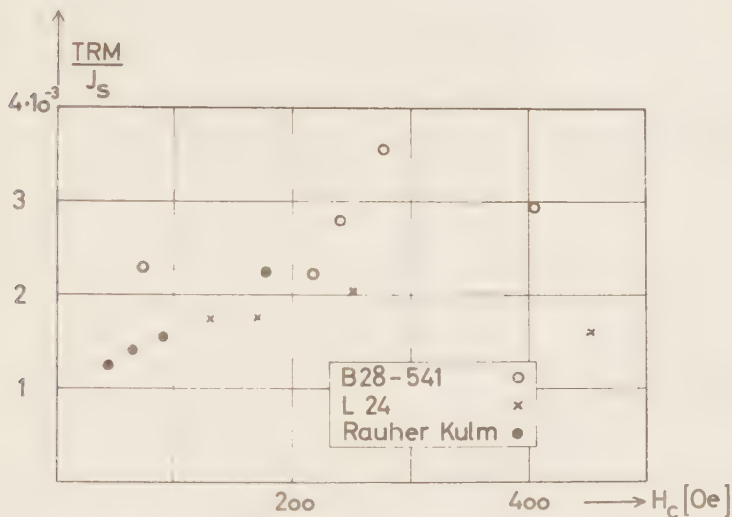


Abb. 82. Das Verhältnis $\frac{TRM}{J_s}$ in Abhängigkeit von der Koerzitivkraft ist für sämtliche untersuchten Proben aufgetragen.

V. Modell zur Selbstumkehr der Richtung der thermoremanenten Magnetisierung durch Titan- Auswanderung.

Die folgenden Betrachtungen gehen aus von der Strukturformel (5) auf Seite 85 für Titanomagnemite. Wir betrachten ein Glied der Titanomagnetit- Mischreihe mit einem Titangehalt $a = 8,5$. Dieses Glied liegt auf der gleichen Auswanderungslinie wie die ferrimagnetische Komponente der thermisch nicht behandelten Probe B 28-541.

Wird eine derartige Probe kurz über die Curietemperatur erhitzt und in einem äußeren (beliebig kleinen) magnetischen Gleichfeld abgekühlt, so erhält sie eine thermoremanente

Magnetisierung in Richtung des äußeren Feldes.

Erhitzt man anschließend diese Probe in Luft auf eine Temperatur, die noch genügend weit unter der Curietemperatur liegt (die Richtung der Weißschen Bezirke soll durch die Temperaturbehandlung nicht verändert werden), so wird nach hinreichend langer Zeit Titanauswanderung eintreten und sich damit die resultierende spontane Magnetisierung verändern. Die Probe kann sich dabei in einem magnetischen Gleichfeld befinden, das aber kleiner sein muß als die Koerzitivkraft der Probe bei der Erhitzungstemperatur.

Eine Untersuchung von SCHAUER (1963) über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Bereichsstruktur von Nickel zeigt, daß in einem äußeren Magnetfeld $H_a = 0$ die Bereichsstruktur bis dicht unter die Curietemperatur nicht verändert wird.

Die Zeit, die für eine Titanauswanderung notwendig ist, läßt sich der Abb. 83 entnehmen. In Abb. 83 ist die Glühdauer, die für eine bestimmte Verschiebung der Titanionen notwendig ist, in Abhängigkeit vom Diffusionsweg (als Längeneinheit wurde die Gitterkonstante eines mittleren Titanomagnetits gewählt) dargestellt. Mißt man den Abstand eines diffundierenden Teilchens von einem beliebigen Ausgangspunkt, so gilt für das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\bar{x}^2 = 2 \cdot D \cdot t$$

(D ist der Diffusionskoeffizient und t die Zeit). Mit Hilfe dieser Beziehung wurden die Kurven der Abb. 83 berechnet. Die Diffusionskoeffizienten von Titan in Titanomagnetit für verschiedene Temperaturen wurden gewonnen durch Beobachtung der Ausbildung von Ilmenitlamellen (FeTiO_3) bei Erhitzen von homogenem Titanomagnetit in Luft (Diplomarbeit des Verfassers (1961)).

Die Veränderung der resultierenden spontanen Magnetisierung bei Titanauswanderung läßt sich mit Hilfe der Strukturformel (5) ausrechnen und ist in Abb. 73b dargestellt.

Daraus läßt sich entnehmen, daß nach entsprechender Zeit ein Zustand erreicht wird, bei dem sich die Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung umkehrt. Dabei wird ein antiferromagnetischer Zustand durchlaufen. Nimmt man an, daß sich nach dem Durchlaufen des antiferromagnetischen Zustands die gleiche oder eine nur wenig veränderte Bereichsstruktur wie vorher einstellt, so kehrt sich mit der spontanen Magnetisierung die Richtung der thermoremanenten Magnetisierung um.

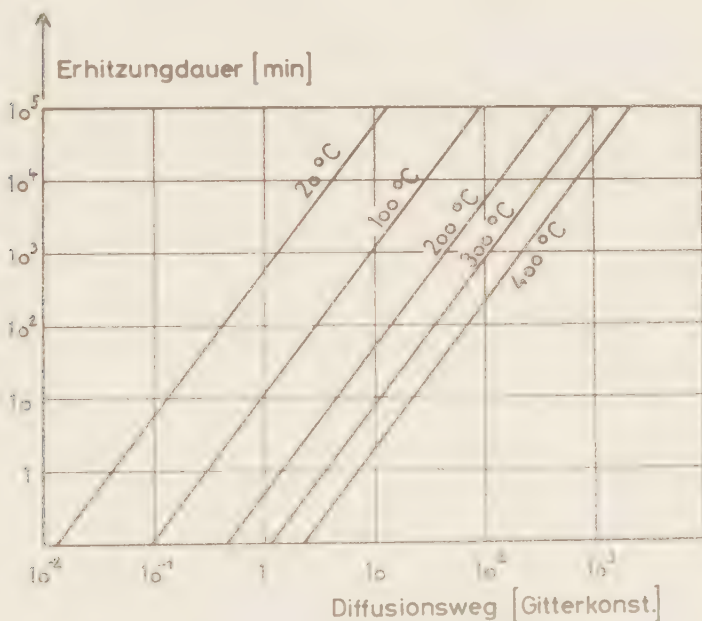


Abb. 85. Erhitzungsdauer (notwendig für eine bestimmte Verschiebung von Titanionen im Titanomagnetitkristall) in Abhängigkeit vom Diffusionsweg (als Längeneinheit wurde die Gitterkonstante eines mittleren Titanomagnetits gewählt).

Bei weiterer Erhitzung auf eine Temperatur hinreichend weit unterhalb der Curietemperatur der ferrimagnetischen Komponente kann sich nach Abb. 75b ein Auswagerungszustand einstellen, bei dem sich die resultierende spontane Magnetisierung wiederum umkehrt. Damit kehrt sich die Richtung der thermoremanenten Magnetisierung ebenfalls wieder um (wieder unter der Voraussetzung, daß sich bei den Weißschen Bezirken nach Durchlaufen des antiferromagnetischen Zustands die gleiche Bereichsstruktur wie vorher stellt).

Die zweite Umkehrung dürfte sich in wesentlich kürzerer Zeit realisieren lassen; denn bei fortschreitender Titanauswanderung steigt der Curiepunkt an (siehe Abb. 18, 39, 56). D.h., die Probe kann zur Titanauswanderung auf eine höhere Temperatur erhitzt werden, ohne daß die Richtung der Weißschen Bezirke durch die Temperaturbehandlung verändert wird.

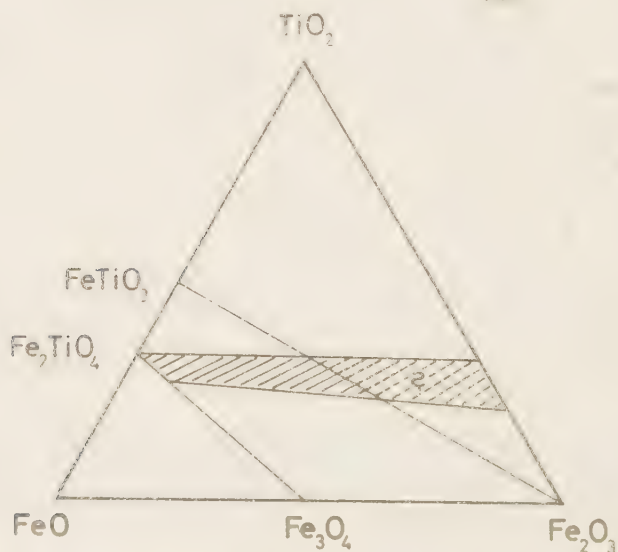


Abb. 34. Im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ist der Bereich der Titanomagnetite und Titanohematite eingezeichnet (schraffiert), bei dem nach Strukturformel (9) eine Selbstumkehr der thermoremanenten Magnetisierung auftreten kann.

Die Strukturformel (5) zeigt, daß eine bevorzugte Selbstumkehr der resultierenden spontanen Magnetisierung nur bei Titanauswanderung von Titanomagnetiten mit einem Titangehalt $a > 7,5$ auftreten kann (vergl. Abb. 73b). In Abb. 84 ist im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ der Bereich der Titanomagnetite und Titanomagnhemeite eingezeichnet (schraffiert), bei dem nach Strukturformel (5) eine Selbstumkehr der thermoremanenten Magnetisierung auftreten kann.

Versuche zur Nachprüfung dieses Modells sind in Vorbereitung.

Zusammenfassung.

1. Es wurden mineralogische und magnetische Eigenschaften dreier Basaltproben (zwei aus dem Vogelsberg, eine vom Rauen Kulm) untersucht. Es wurden der Curiepunkt, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Sättigungsmagnetisierung, die Koerzitivkraft, die Sättigungsremanenz und die natürliche und thermoremanente Magnetisierung gemessen. Die Ergebnisse wurden mit mineralogischen Untersuchungen (erzmikroskopische Beschreibung, Analyse mit einem Röntgenstrahl-Mikroanalysator) verglichen.

2. Die Proben wurden in natürlichem (thermisch nicht behandeltem Zustand) und in thermisch behandeltem Zustand untersucht. Die thermische Behandlung war folgendermaßen: Ein Teil des Probenmaterials wurde zuerst 30 min, dann weitere 70 min und schließlich 12 h bei 700°C in Luft geglüht, ein anderer Teil des Probenmaterials wurde 24 h in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 700°C geglüht.

3. Die Untersuchungen zeigen, daß sich sämtliche gemessenen Größen nach Glühen in Luft deutlich verändert haben. Dagegen lassen sich nach Glühen im Vakuum nur geringe Veränderungen feststellen.

4. Die chemische Analyse mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator zeigt, daß die ferrimagnetische Mineralkomponente der Ausgangsmaterialien Verbindungen aus dem ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ sind. Durch Glühen in Luft zerfällt die ursprüngliche homogene ferrimagnetische Mineralkomponente (Titanomagnetit) in ein ferrimagnetisches Mineral (Titano-magnetit) und in ein nicht ferrimagnetisches Mineral (die chem. Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten ist in den Abb. 56 und 57 dargestellt). Während bei der Entstehung der nicht ferrimagnetischen Mineralkomponente Oxydationsprozesse ausschlaggebend sein dürften, entsteht der ferrimag-

netische Titanomaghemit durch Titanauswanderung aus dem Titanomagnetit. Bei dieser Titanauswanderung bleibt der Fe- und O- Gehalt des Ausgangsmaterials erhalten. Der durch Leerstellen instabile Titanomaghemit geht nach längerem Glühen in Luft in eine stabile nicht ferrimagnetische Phase über.

5. Es wurden zwei Strukturformeln für Titanomaghemite angegeben. Bei der Ableitung dieser Formeln wurde davon ausgegangen, daß Titanomaghemite durch Titanauswanderung aus Titanomagnetit entstehen.

6. Die spontane Magnetisierung von Titanomaghemiten wurde mit Hilfe dieser beiden Strukturformeln berechnet und mit der Sättigungsmagnetisierung der Proben verglichen. Eine der beiden Strukturformeln (Formel (5) auf S.85) liefert gute Übereinstimmung. Ein analoger Vergleich mit Hilfe einer von Verhoogen für Titanomaghemite angegebenen Strukturformel zeigt keine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten der Magnetisierung (Verhoogen geht bei der Ableitung seiner Formel im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen davon aus, daß Titanomaghemite durch reine Oxydation aus Titanomagnetit entstehen).

7. Die Beobachtung der Curietemperaturen mit einer Hochfrequenzmethode nach Fraunberger zeigt, daß die Titanauswanderung aus den Titanomagnetiten, die bei Glühen in Luft auftritt, eine scharf definierte ferrimagnetische Phase erzeugt.

8. Die Veränderungen der Koerzitivkraft durch Glühen in Luft lassen sich mit Hilfe von drei Mechanismen interpretieren: Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Größe der ferromagnetischen Partikel, der Einfluß innerer Spannungen auf die Koerzitivkraft und die Veränderung der Ko-

erzitivkraft auf Grund von Fremdkörpereinschlüssen. Der dominierende Einfluß dürfte von dem letzten der drei Mechanismen ausgehen.

9. Es wurde Nagatas empirische Beziehung zwischen der Thermoremanenz TRM, der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Koerzitivkraft ($TRM \sim J_s \cdot H_c$) nachgeprüft. Die Beziehung ist bei den untersuchten Proben kaum erfüllt.

10. Mit Hilfe der Strukturformel (5) für Titanomaghemite läßt sich ein Modell zur Selbstumkehr der Richtung der thermoremanenten Magnetisierung angeben. Ausgangspunkt ist die Eigenschaft der Formel (5), daß sich bei Titan- auswanderung die Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung umkehren kann. In Abb. 84 auf S. 104 ist im ternären System $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ der Bereich der Titanomagnetite und Titanomaghemite eingezeichnet, bei dem nach Formel (5) eine Selbstumkehr der Thermoremanenz auftreten kann.

Literaturverzeichnis.

- ADE-HALL J.M. (1964): Electron-Probe-Mikroanalyser Analyses of Titanomagnetites. *Geophys. J.* 8, No. 3.
- ADLER E. (1955): Koerzitivkraft und Teilchengröße bei feinen ferromagnetischen Pulvern. *Experim. Techn. d. Physik*, 3, Heft 3, S.129
- AKIMOTO S. (1957): Magnetic Properties of Ferromagnetic Oxide Minerals as a Basis of Rock-Magnetism. *Advances Phys.* 6, S.288
- AKIMOTO S., KATSURA T., NAGATA T. (1957): The $TiFe_2O_5$ - Ti_2FeO_4 Solid Solution Series. *Nature* 179, S.37
- AKIMOTO S., KATSURA T., YOSHIDA M. (1957): Magnetic Properties of $TiFe_2O_5$ - Fe_3O_4 System and Their Change with Oxidation. *J. Geomagn. Geoelectr.* 9, S.165
- BAILEY S.W., COKERON E.N., SPEDDEN H.R., WEEGE R.J. (1956): The Alteration of Ilmenite in Beach Sands. *Econ. Geol.* 51, S.263-279
- BASTA E.Z. (1959): Some Mineralogical Relationships in the System Fe_2O_3 - Fe_3O_4 and the Composition of Titanomagnetite. *Econ. Geol.* 54, S.698-719
- BEWERSDORFF A. (1961): Der Einfluß der Entmischung auf die remanente Magnetisierung von Titanomagnetiten. *Z. Geophys.* 27, S.215
- CHEVALLIER R., BOLFA J., MATHIEU S. (1955): Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques. *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.* 78, S.307-346
- DIJKSTRA L.J., WERT C. (1950): Effect of Inclusions on Coercitive Force of Iron. *Phys. Rev.* 79, S.979
- ENKE M. (1962): Diss., Bergakademie Freiberg.
- FLINTER B.H. (1959): The Alteration of Malayan Ilmenite Grains and the Question of "Arizonaite". *Econ. Geol.* 54, S.720-729
- FRAUNBERGER F. (1955): Über eine Hochfrequenzmethode für metallkundliche Untersuchungen an magnetischen Legierungen. *Z. Metallkde.* 46, S.749
- FRÖLICH F., STILLER H. (1963): The Nature of Chemical Bond of Magnetite and Consequences. *Geofisica pura e appl.* 55, S.91-100

- GORTER E.W. (1957): Chemistry and Magnetic Properties of some Ferrimagnetic Oxides like those Occurring in Nature. *Advances Phys.* 6, S.336
- GOTTSCHALK V.H. (1935): The Coercive Force of Magnetic Powders. *Physics* 6, S.127-132
- HÄGG G. (1935): Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxides, γ - Fe_2O_3 . *Z. phys. Chemie* 29, S.95-103
- KARKHANAVALA M.D. (1959): The Nature of Arizonite. *Econ. Geol.* 54, S.1302-1308
- KERSTEN M. (1943): Zur Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität. *Physik.Z.* 44, S.63
- KERSTEN M. (1948): Zur Theorie der Koerzitivkraft. *Z. Physik* 124, S.714
- KNELLER E. (1956): Bestimmungsgrößen der Magnetisierungskurve von Nickel. In: Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve. Herausgeber W. Köster, Springer Berlin / Göttingen / Heidelberg 1956.
- KNELLER E. (1962): Ferromagnetismus. Springer Berlin / Göttingen / Heidelberg 1962, S.521
- KOSTER W. (1929): Über den Einfluß fein verteilter Ausscheidungen auf die Koerzitivkraft. *Z. anorg. allg. Chem.* 179, S.297
- LYND L.E., SIGURDSON H., NORTH C.H., ANDERSON W.T. (1954): Characteristics of Titaniferous Concentrates. *Mining Engineering* 6, S.817-824
- MEITZNER W. (1963): Der Einfluß von Beimischung und Oxydation auf die magnetischen Eigenschaften der Titanomagnetite in Basalten bei 250 °C und 350 °C. *Beitr. Mineral. Petrogr.* 9, S.320
- NAGATA T. (1961): Rock Magnetism. Maruzen Comp. Tokyo 1961, S.79 und 158
- NÉEL L. (1944): Effet des cavités et des inclusions sur le champ coercitif. *Cah. Physique* 25, S.21
- NÉEL L. (1946): Bases d' une nouvelle théorie général du champs coercitif. *Ann. Univ. Grenoble* 22, S.299-343
- NÉEL L. (1949): Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. Geophysique* 5, S.99

- NÉEL L. (1949): Nouvelle théorie du champ coercitif.
Physica 15, S.225
- OVERHOLT J.L., VAUX G., RODDA J.L. (1955): The Nature of
Arizonite. Am. Min. 35, S.117-119
- PALMER C. (1909): Arizonite, Ferric Metatitanate.
Am. J. Sci. 28, S.353-356
- PETERSEN N. (1961): Untersuchungen magnetischer Eigenschaften
von Titanomagnetiten im Basalt des Rauhen Kulm in Ver-
bindung mit mikroskopischer und elektronenmikroskopi-
scher Beobachtung. Diplomarbeit am Institut für Angew.
Geophysik der Univ. München, S.6-13 und 48-54. Unveröff.
- RAMDOHN P. (1963): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.
Akademie-Verlag, Berlin 1960. S.896 und 958
- REPAI E. (1960): Magnetfeld und Magnetisierung der Basaltvor-
kommen im Raum von Kemnath. Diss. München, teilweise
in Z. Geophys. 27, S.175-187
- RICHARZ ST. (1920): Die Basalte der Oberpfalz.
Z. deutsch. geol. Ges. 72, S.1-100
- SCHAUER A. (1963): Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen
Bereichsstruktur von Nickel. Z. angew. Phys. 16, S.90
- SCHULT A. (1964): Über die Umkehr der remanenten Magnetisier-
ung von Titanomagnetiten in Basalten. Diss. Ettlingen
1964 und Beitr. Mineral. Petrogr. 11, S.196-216, (1965).
- SOFFEL M. (1964): Untersuchung der magnetischen Elementarbe-
reichsstrukturen von natürlichem Magnetit.
Diss. München.
- STAVROU A. (1954): Untersuchungen über die magnetischen Eigen-
schaften der griechischen Roterde. Diss. München, S.21
- THEISEN R. (1961): Analyse d'une methode de calculs de cor-
rection du Microanalyseur électronique.
Centre Commun de Recherche Nucléaire, Etablissement
d'Ispra (Italie) - Service Metallurgique et Ceramique
Nov. 1961.
- TURKOWSKY CL. (1963): Die Verteilung der induzierten und
natürlichen remanenten Magnetisierung innerhalb ein-
iger Basaltlagen des Vogelsberges. Diplomarbeit am
Institut für Angew. Geophysik der Univ. München,
teilweise in Boll. di Geofis. teor. ed appl. 6, S.285-
295, (1964).

VERHOOGEN J. (1959): The Origin of Thermoremanent Magnetization. J. Geophys. Res. 64, S.2441

VERHOOGEN J. (1962): Oxidation of Iron - Titanium Oxides in Igneous Rocks. J. Geol. 70, S.168

Danksagung.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Geophysik der Ludwig-Maximilians-Universität in München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Angenheister danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. F. Fraunberger vom 1. phys. Institut der Universität München für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise. Herrn Prof. Dr. A. Maucher vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München danke ich für anregende Diskussionen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Klemm vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie und Mineralogie danke ich für seine Hilfe bei den Untersuchungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator.

Besonders sei auf die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft hingewiesen, die durch Bewilligung der erforderlichen Mittel diese Untersuchungen förderte.

Lebenslauf.

Am 30. Oktober 1935 wurde ich, Nikolai, Paul, Joachim Petersen als zweites Kind des Brauereidirektors Nikolai Petersen und seiner Ehefrau Emmi, geb. Wieser in München geboren. Meine Kindheit verbrachte ich im Hause meiner Eltern in Rosenheim. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule. Von 1946 bis 1954 war ich Schüler des humanistischen Gymnasiums in Rosenheim und legte dort im Juli 1954 die Reifeprüfung ab.

Im November 1954 begann ich an der Universität München das Studium der Physik. Im August 1957 legte ich die Vordiplomprüfung ab. Meine Diplomarbeit fertigte ich am Institut für Angewandte Geophysik unter Anleitung meines Lehrers, Herrn Prof. Dr. G. Angenheister, an. Im Juli 1961 bestand ich die Diplomhauptprüfung für Physik. Von Sept. bis Dez. 1961 vertrat ich am Institut für Meteorologie und Geophysik der techn. Hochschule Braunschweig bei Herrn Prof. Dr. W. Kertz eine Assistentenstelle. Von Jan. 1962 bis Jan. 1965 fertigte ich am Institut für Angewandte Geophysik der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Angenheister meine Doktorarbeit an.

